PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1929. Redaktionsschluß für Nr. 1 am 10. Dezember 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. Jaffé, Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck. S. 849.

R. Bär, Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols. Mit Tafel XXIV. S. 856.

T. I. Câmpan, Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin. S. 858.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

A. Sommerfeld, Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik. S. 866.

W. I. Romanoff, Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. S. 871.

M. A. Schirmann, Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. Mit Tafel XXV und XXVI. S. 876.

B. Iliin, Sedimentation und Benetzung. S. 880.

R. Zuber, Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen. S. 882.

M. Schuler, Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren. S. 884.

A. Korn, Wellenmechanik und universelle Schwingungen. S. 887.

E. Lohr, Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie. S. 889.

L. Flamm, Wellenpartikel. S. 893.

B. Hostinský, Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung. S. 894.

R. Fürth, Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron. S. 895.

V. Dolejšek u. K. Pestrecov, Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe. S. 898.

M. Wolfke, Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. S. 899.

W. Hanle, Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. S. 901.

J. Picht, Die Energieströmung bei der Totalreflexion. S. 905.

R. Mecke, Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks. S. 907.

M. Czerny, Messungen der Dispersion und Absorption von *NaCl* in seinem Reststrahlengebiet. S. 910.

M. A. Valouch, Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen. S. 911.

Besprechungen:

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. S. 911.

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. S. 912.

Berichtigung. S. 912.

Personalien. S. 912.

Angebote. S. 912.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck.

Von George Jaffé.

Nach der vom Verfasser aufgestellten Theorie der Ionisation in Kolonnen[1]) ist ein sehr starker Einfluß des Drucks auf die Form der Sättigungskurve bei Ionisation mit α-Strahlen zu erwarten. Messungen in dieser Richtung liegen erst in sehr geringer Zahl und — soweit dem Verfasser bekannt — ausschließlich bei Drucken bis zu einer Atmosphäre vor[2]). Nun sind Versuche bei vermindertem Druck wenig geeignet, den Kolonneneffekt hervortreten zu lassen, weil die Kolonnen sich mit abnehmendem Druck verbreitern und die Kolonnenrekombination mehr und mehr in der allgemeinen Rekombination aufgeht[1]). Dagegen lassen sich bei zunehmendem Druck die Potentialgebiete, in denen Kolonnen- bzw. allgemeine Rekombination maßgebend sind, experimentell immer vollkommener trennen und so die Besonderheiten der Kolonnenionisation ungestört studieren. Aus diesem Grunde schien es dem Verfasser lohnend, die Sättigungskurven in verschiedenen Gasen bei erhöhten Drucken aufzunehmen und mit den theoretischen Formeln zu vergleichen; zugleich konnten so Folgerungen über die noch immer nicht geklärte Frage nach der Druckabhängigkeit des Wiedervereinigungskoeffizienten gezogen werden. Über solche Versuche wird im folgenden berichtet.

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913. Man vgl. auch G. Jaffé, Le Radium **10**, 126, 1913; G. Jaffé, Ann. d. Phys. (V) **1**, 977, 1929.

2) M. Moulin, Ann. de chim. et de phys. (VIII) **21**, 550, 1910; **22**, 26, 1911 (dazu G. Jaffé, Ann. **42**, 336); H. Ogden, Phil. Mag. **26**, 991, 1913 (dazu G. Jaffé, Physik. Zeitschr. **15**, 353, 1914, insbesondere S. 360 Anm. 1); J. Schemel, Ann. d. Phys. **85**, 137, 1928.

1) Außerdem kann Diffusion an die Elektroden störend werden.

§ 1. Meßanordnung.

Da die Reichweite der α-Strahlen umgekehrt proportional mit dem Druck abnimmt, war es erforderlich, eine Ionisationskammer zu benutzen, deren Tiefe sich bei variablem Druck verändern ließ. Dieser Forderung genügte der in Fig. 1 gezeichnete Druckkondensator. Er bestand aus zwei Hauptteilen I und II, die aus Rotguß gegossen und dann abgedreht worden waren. Der Deckel II wurde in den Fuß I geschraubt, und die Abdichtung erfolgte dann mit Hilfe des Gummirings G und des starken Messingrings M,

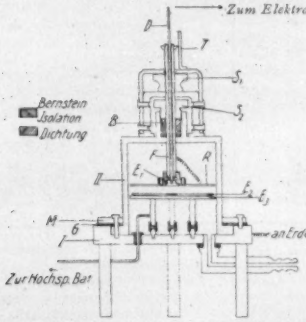


Fig. 1. Druck-Kondensator. $^1/_6$ natürl. Maßstab.

der fest verschraubt werden konnte. Die untere Elektrode E_2 war in Form eines Tischchens gestaltet[1]), die obere E_1 hatte sehr gute Führung (F) und konnte mittels der Schraube S_1 (Ganghöhe 0,4 mm) parallel mit sich auf und ab bewegt werden; für Abdichtung sorgte die Stopfbüchse B mit der abschließenden Schraube S_2. Der Elektrodenabstand wurde an der Teilung T und der Schraube S_1 bis auf etwa 0,02 mm genau abgelesen. Als Meßelektrode E_1 diente nur der mittlere Teil der oberen Platte (von 1,6 cm Durchmesser); von ihm durch einen etwa 0,15 mm breiten Schlitz getrennt war der Schutzring R, der eine erhebliche Breite hatte (äußerer Durchmesser 9,6 cm), um auch bei den größten benutzten Elektrodenabständen (2 cm) die Homogenität des Feldes sicherzustellen. Die Elektrode E_1 stand durch den Draht D mit der Meßanordnung in Verbindung; der Raum zwischen D und F war mit Paraffin ausgegossen. Außerdem waren die Isolationen mit Siegellack eingekittet. Unter diesen Umständen ließ die Dichtigkeit des Kondensators bis zu Drucken von 8 Atm. nichts zu wünschen übrig.

1) Der Raum unter dem Tischchen diente zur Anbringung einer Kanalisationsanlage für α-Strahlen bei niedrigeren Drucken, die bei den vorliegenden Versuchen nicht zur Anwendung kam.

Zur Kanalisation der α-Strahlen war die Messingelektrode E_2 von 2 mm Dicke in ihrem mittleren Teil auf einer Fläche von 1 cm² von 100 Löchern von 0,3 mm Durchmesser durchbohrt. Eine noch bessere Kanalisierung ließ sich nicht erreichen, weil eine stärkere Platte zu viel von der Reichweite der α-Strahlen (bei erhöhtem Druck!) verschlungen hätte, und eine Verkleinerung des Lochdurchmessers technisch nicht durchführbar war. Es wird sich zeigen, daß dieser Punkt für die theoretische Auswertung der Versuche von wesentlicher Bedeutung ist. Das Poloniumpräparat war auf Platinblech niedergeschlagen und war an der Rückseite von E_2 (in dem Raum zwischen E_2 und E_3) befestigt; es hatte eine Stärke von anfänglich etwa 50 stat. Einh. pro cm².

Die auftretenden Ströme (im Bereich von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ stat. Einh.) wurden durch eine Curiesche Piezoquarzeinrichtung gemessen. Als Nullinstrument diente ein Binantenelektrometer nach Dolezalek; an Hochspannung standen leider nur 600 Volt zur Verfügung. Für die Druckmessung diente ein Präzisionsmanometer von Schäffer und Budenberg, das von der Reichsanstalt geeicht war und bis zu 8 Atm. Überdruck eine Meßgenauigkeit von 0,01 kg/cm² gestattete.

§ 2. Meßergebnisse.

Die Messungen wurden an Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff vorgenommen; an den ersten drei Gasen bei 1, 2, 4 und 6 Atm. Druck, an Wasserstoff bei 2, 4, 6 und 8 Atm. Die Gase wurden Bomben entnommen und waren weder besonders gereinigt noch getrocknet; nur bei Luft wurden Parallelversuche mit einer getrockneten Luftprobe ausgeführt, ohne daß sich ein merklicher Einfluß ergab. Die Elektrodenabstände wurden für die verschiedenen Drucke bei ein und demselben Gase so abgeglichen, daß die Messungen etwa für den gleichen Bereich der maßgebenden Variablen z' (s. u. S. 852) vorgenommen werden konnten; dafür mußte der Elektrodenabstand etwa umgekehrt proportional dem Druck verändert werden. Kleinere Elektrodenabstände als 2 mm wurden vermieden, weil sonst der Fehler in der Abstandsmessung zu sehr ins Gewicht gefallen wäre.

Die Meßergebnisse sind in den Tab. I—IV zusammengestellt (man vgl. auch die Fig. 5—8). Jede Meßreihe ist das Mittel von mindestens zwei getrennten Reihen, die an verschiedenen Tagen bei neuer Einstellung des Drucks und des Elektrodenabstands aufgenommen wurden, und zwar die eine bei steigenden, die andere bei abnehmenden Potentialwerten. Jeder Meßpunkt der einzelnen Reihe ist das Mittel von mindestens

Tabelle I. Messungen an Luft.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
750	19°	10	$1{,}86_3$	$1{,}95_7$	$2{,}04_5$	2,09	2,14	2,18
1500	20°	5	$1{,}41_0$	$1{,}60_4$	$1{,}81_3$	$1{,}94_5$	2,07	$2{,}13_6$
2080	20°	3	$1{,}00_1$	$1{,}26_2$	$1{,}58_3$	$1{,}81_0$	2,04	2,23
4460	20°	2	0,755	$1{,}02_1$	$1{,}30_2$	$1{,}55_4$	$1{,}81_1$	$2{,}03_8$

Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}

Tabelle II. Messungen an Sauerstoff.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
750	19°	10	2,21	$2{,}31_3$	2,44	$2{,}50_3$	$2{,}57_5$	2,62
1500	19°	5	$1{,}54_2$	$1{,}74_5$	$1{,}95_9$	$2{,}11_8$	2,25	2,35
3000	19°	3	$1{,}03_1$	$1{,}25_2$	$1{,}50_7$	$1{,}79_8$	2,03	$2{,}19_5$
4500	19°	2	0,741	0,946	$1{,}24_5$	$1{,}45_3$	$1{,}71_8$	$1{,}80_9$

Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}

Tabelle III. Messungen an Kohlendioxyd.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
764	19,5°	10	2,43	2,70	$2{,}97_5$	$3{,}12_5$	3,25	$3{,}32_5$
1510	19,5°	5	$1{,}47_2$	$1{,}73_5$	$2{,}10_5$	$2{,}37_5$	$2{,}63_6$	2,84
2990	19,5°	3	0,781	$1{,}01_6$	$1{,}32_5$	$1{,}52_8$	$1{,}81_7$	$2{,}09_5$
4480	19,5°	2	0,515	0,664	0,891	$1{,}04_0$	$1{,}26_5$	$1{,}47_3$

Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}

Tabelle IV. Messungen an Wasserstoff.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt						
			10	24	50	100	250	400	600
1520	17,5°	20	$1{,}78_1$	$1{,}84_9$	$1{,}88_4$	$1{,}89_4$	$1{,}90_8$	$1{,}92_3$	$1{,}92_7$
			Potentialdifferenz in Volt						
			24	50	100	200	300	450	600
3000	16,5°	10	$1{,}66_9$	$1{,}75_1$	$1{,}79_9$	$1{,}87_4$	$1{,}90_8$	$1{,}93_5$	$1{,}94_5$
4500	17°	6,67	$1{,}45_9$	$1{,}54_0$	$1{,}67_2$	$1{,}78_2$	$1{,}84_8$	$1{,}89_8$	$1{,}91_7$
5940	17°	5	$1{,}21_3$	$1{,}38_0$	$1{,}54_3$	$1{,}70_7$	$1{,}81_7$	$1{,}89_0$	$1{,}94_1$

Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}

8 Einzelbeobachtungen, von denen wiederum je die Hälfte bei der einen und anderen Stromrichtung erfolgte[1]). Alle Messungen sind auf einen gemeinsamen Zeitpunkt umgerechnet.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Zwei Einzelreihen, die bei gleichen Bedingungen aufgenommen waren[1]), stimmten in den Relativwerten im all-

1) Die Differenz der für die beiden Stromrichtungen gemessenen Werte erwies sich bei gleichen Bedingungen als nicht konstant. Der Grund dieser Variabilität konnte nicht aufgeklärt werden (Veränderlichkeit der Oberfläche der Elektroden?); die Mittelwerte blieben unberührt davon.

1) Es war natürlich nicht möglich, zwei Reihen bei völlig gleichen Druck- und Temperaturbedingungen aufzunehmen; auch sank im allgemeinen der Druck während der Dauer der Messung um einen geringen Bruchteil (aus diesem Grunde wurden die Messungen teils bei steigenden, teils bei abnehmenden Potentialwerten ausgeführt). Die in den Tabellen angegebenen Druck- und Temperaturwerte sind Mittelwerte aus allen Messungen.

gemeinen auf weniger als ein Prozent überein. Weniger gut war die Übereinstimmung in den Absolutwerten, weil hier zu den Fehlern der elektrischen Messung die Ungenauigkeit der Druck- und Abstandsbestimmung hinzukommt. Die Fehlergrenze der Absolutwerte dürfte 2 bis 3 Proz. betragen; insbesondere bei Sauerstoff könnte sie noch erheblich höher liegen, weil die Messungen zum Teil mit einem ungenaueren Manometer vorgenommen wurden, und weil auch das Poloniumpräparat nicht während aller Messungen an Sauerstoff genau die gleiche Lage hatte.

§ 3. Vergleich mit der Theorie.

In seiner Theorie der Ionisation in Kolonnen hat der Verfasser theoretische Formeln für die Sättigungskurve bei beliebiger Richtung der Kolonnen gegen das elektrische Feld entwickelt[1]). Die Abhängigkeit der Formeln von den maßgebenden Konstanten läßt sich noch übersichtlicher gestalten, als es früher geschehen, wenn man dimensionslose Variable und Parameter einführt; das soll im folgenden ausgeführt werden.

Es bedeuten:

- u die mittlere Beweglichkeit der beiden Ionenarten,
- D den mittleren Diffusionskoeffizienten der beiden Ionenarten,
- α den Wiedervereinigungskoeffizienten der beiden Ionenarten,
- d den Elektrodenabstand,
- X das elektrische Feld $= V/d$; $V =$ Potentialdifferenz in Volt,
- N_0 die „lineare Ionisationsdichte" in einer Kolonne, d. h. die Zahl der pro cm Bahn eines α-Teilchens erzeugten Ionenpaare,
- b den „Kolonnenparameter", d. h. das $\sqrt{\pi}/4$-fache des mittleren Abstands der Ionen von der Kolonnenachse im Anfangszustand,
- i den Gesamtstrom bei der Feldstärke D,
- i_∞ den Sättigungsstrom.

Führt man den dimensionslosen Parameter

$$p = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \tag{1}$$

und die dimensionslose Variable

$$z = \frac{2dD}{ub^2X} \tag{2}$$

ein, so ergibt sich für die Charakteristik, wenn Feld und Kolonnen einander parallel sind (I. (18)),

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{p\,e^{-p}}{z}\left\{li\,e^{p} + ln\,(1+z) - li\,e^{p}\right\}; \tag{3}$$

dabei bedeutet

$$li\,e^{x} = \int_{e}^{-x} \frac{e^{-s}}{s}\,ds \tag{4}$$

den Integrallogarithmus.

Steht das Feld senkrecht auf den Kolonnen, so wird (I. (27))

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{1}{1 + \sqrt{\pi}\,(p z')^{-1} S(z'^2)}, \tag{5}$$

wobei die dimensionslose Zahl

$$z' = \frac{b\,u\,X}{\sqrt{2D}} \tag{6}$$

gesetzt ist, und

$$S(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{e^{-s}\,ds}{\sqrt{s\left(1 + \frac{s}{x}\right)}} \tag{7}$$

eine aus der Theorie der Zylinderfunktionen bekannte Transzendente bedeutet. Die Hilfsmittel zur numerischen Berechnung von (3) und (5) sind a. a. O. angegeben. (I. S. 312 und 321.)

Wählt man die reduzierten Größen z bzw. z' zu unabhängigen Variablen, so hängt also der

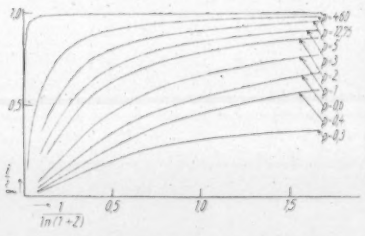


Fig. 2. Sättigungskurven: Feld parallel den Kolonnen.

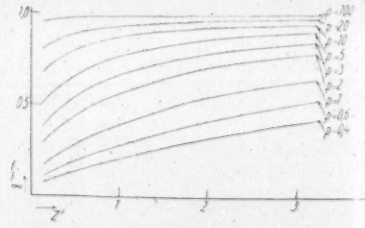


Fig. 3. Sättigungskurven: Feld senkrecht zu den Kolonnen.

Verlauf der Sättigungskurve nur von dem einen Parameter p ab. Da es für manche Untersuchungen nützlich ist, die Verhältnisse für beliebige Werte der Konstanten übersehen zu können, sind in Fig. 2 und 3 die Kurven (3) und (5)

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913. Auf diese Arbeit wird im Text mit I und folgender Seitenzahl oder Formelnummer verwiesen.

für eine Reihe von Parameterwerten gezeichnet; dabei ist in Fig. 2 als Abszisse die Zahl $1/ln\,(1+z)$ gewählt, die für große Werte von X der Feldstärke proportional ist.

Bilden die Achsen der Kolonnen die Richtung φ mit dem Felde, so läßt sich ebenfalls die theoretische Formel für die Sättigungskurve angeben (I. (30)); sie ist aber sehr unhandlich, weil die Auswertung eines jeden Punktes eine zweimalige mechanische Quadratur erfordert. Es wurde jedoch gezeigt (I. S. 323), daß diese strenge Formel für nicht zu kleine Werte von X und φ durch die Formel (5) ersetzt werden kann, wenn man darin unter z' die Zahl

$$z' = \frac{b\,u\,X\,\sin\varphi}{\sqrt{2\,d}} \qquad (8)$$

versteht. Das bedeutet also, daß für hinreichend große Werte von $X \cdot \sin\varphi$ nur die Komponente des Feldes senkrecht zu den Kolonnenachsen maßgebend ist.

Bei dem vom Verfasser benutzten Sieb (s. S. 850) betrug der wahrscheinlichste Winkel der durchgelassenen Strahlen gegen die Feldrichtung etwas weniger als 4^0[1]. Trotz der Kleinheit dieses Winkels zeigt es sich, daß die Formel (3) nicht anwendbar ist, weil die kleine transversale Komponente des Feldes stärker für die Sättigung ins Gewicht fällt, als die große longitudinale Komponente[2]. In Fig. 4 ist der Vergleich mit denjenigen Werten der Konstanten durchgeführt, die für Luft von 1 Atm. und von 6 Atm. gelten (s. u. Tab. V). Die Kurven Ia und IIa sind nach

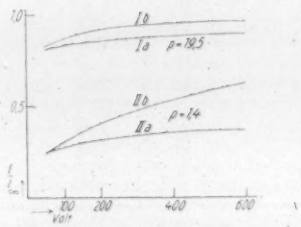


Fig. 4.

der „longitudinalen" Formel (3) berechnet, und die Kurven Ib und IIb nach der „transversalen" Formel (5), wobei z' die Bedeutung (8) hat und für φ der Wert 4^0 eingesetzt ist. Da demnach die Formel für paralleles Feld nicht anwendbar ist, müßte streng genommen, die Formel (I. (30)) herangezogen werden, die für beliebige Feldrichtung gilt. Die früher angegebenen Abschätzungen (I. S. 322) zeigen aber, daß bei Potentialen von etwa 150 Volt an die Kurven Ib und IIb praktisch mit den exakten Kurven zusammenfallen, und auch bei den beiden niedrigsten benutzten Potentialen (50 und 100 V) liegt die exakte Kurve — wie Vergleichsrechnungen zeigten — nur bis zu 2 Proz. höher[1].

Unter diesen Umständen, und weil eine weitere Verbesserung der Kanalisierung nicht angängig war, ist ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Formeln nur in einer nicht ganz strengen Form durchführbar. Da nämlich die transversale Komponente des Feldes maßgebend ist, dürfen die Kolonnen nicht mehr als parallel angesehen werden, sondern es müßte eine neue theoretische Kurve durch Integration über die auftretenden Richtungen (unter Berücksichtigung ihrer Häufigkeit) abgeleitet werden. Ein solches Verfahren ist aber wegen des Umfangs der erforderlichen Rechnungen praktisch kaum durchführbar, und der Verf. hat sich daher damit begnügt, den Vergleich mit der Theorie in der Weise durchzuführen, daß die Kolonnen als parallel und ihre Richtung als mit der wahrscheinlichsten Richtung zusammenfallend behandelt wurde. Es muß aber betont werden, daß damit ein Fehler in der Rechnung zugelassen wird, dessen numerische Auswirkung nicht leicht zu übersehen ist.

Demnach sind im folgenden die theoretischen Kurven nach Formel (5) berechnet, wenn darin z' die Bedeutung (8) mit $\varphi = 4^0$ hat. Eine weitere

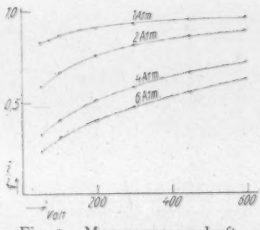


Fig. 5. Messungen an Luft.

Erschwerung des Vergleichs mit der Theorie liegt darin, daß die erforderlichen Konstanten nur zum Teil bekannt sind. Die unabhängige Variable z' ist aus den Versuchsbedingungen berechenbar, wenn man u und D dem Druck umgekehrt proportional setzt und für den Kolonnen-

1) Man vgl. M. Moulin a. a. O., Bd. **22**, 85 ff.
2) Die gleiche Folgerung, die hier aus den theoretischen Formeln gezogen wird, hat schon Moulin aus seinen Messungen bei analogen Kanalisations-Bedingungen abgeleitet (a. a. O., Bd. **22**, 89 ff.).

1) Ebenso läßt sich durch Berechnung der „reduzierten Feldstärke" und des „reduzierten Plattenabstandes" (G. Jaffé, Ann. d. Phys. **43**, 249, 1914) zeigen, daß bei den benutzten Potentialen allgemeine Rekombination und Diffusion an die Elektroden nicht mehr in Betracht kommen.

parameter b die früher gefundene Beziehung heranzieht, daß er der Reichweite der α-Strahlen direkt (und demnach dem Druck umgekehrt) proportional ist[1]). Dagegen ist der Parameter p für die erhöhten Drucke nicht angebbar, weil α

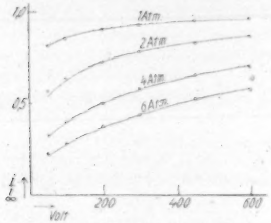


Fig. 6. Messungen an O_2.

nicht bekannt ist. Es wurde daher in der Weise verfahren, daß p und i_∞ als die zu bestimmenden Konstanten betrachtet wurden.

Auf diese Weise sind die Kurven berechnet, die in den Fig. 5—8 ausgezogen sind. Die verwendeten Konstanten sind in Tab. V zusammengestellt. Die Beobachtungspunkte sind eingetragen; die Übereinstimmung ist durchweg sehr befriedigend. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bleiben fast ausnahmslos

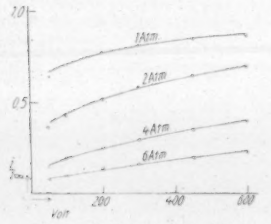


Fig. 7. Messungen an CO_2.

innerhalb der Fehlergrenze (weniger als 1 Proz.); nur bei den beiden kleinsten Potentialwerten wurden größere Fehler zugelassen, weil dort die verwendete Formel noch nicht exakt gilt (s. o. S. 853). Besondere Beachtung verdient es, daß auch bei Wasserstoff, der nach Moulin bei Atmosphärendruck noch keinen Kolonneneffekt zeigt, bei höheren Drucken — in Übereinstimmung mit der Theorie — der Effekt sich in steigendem Maße einstellt; allerdings ist zu betonen, daß es sich um nicht gereinigten Wasserstoff handelt. Es ist noch zu erwähnen, daß sich der Sättigungswert i_∞ aus den Versuchen genauer bestimmen läßt als der Parameter p; während i_∞ höchstens innerhalb eines Bereichs von 2—3 Proz.

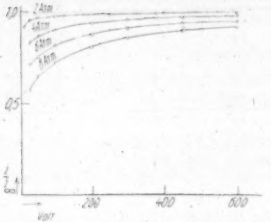


Fig. 8. Messungen an H_2.

variabel gewählt werden kann, ändert sich p gleichzeitig um 10—15 Proz.

Für die bisher durchgeführte Prüfung der Theorie kommen nur die Relativwerte i/i_∞ in Frage, doch lassen sich auch die Absolutwerte von i_∞ einer Kontrolle unterwerfen. Zeichnet man die bekannten Ionisationskurven für Poloniumstrahlen in großem Maßstabe auf und planimetriert die Gebiete, die für jeden Versuch (auf Grund der Druck- und Abstandsbestimmung) in Frage kommen, so gelangt man zu Zahlen, die den Sättigungswerten proportional sein müssen. Das gilt zunächst für verschiedene Messungen bei ein und demselben Gas; wählt man aber den Flächeninhalt der ganzen Bragg-Kurven für verschiedene Gase proportional der in dem betreffenden Gase von einem α-Teilchen erzeugten Gesamtionisation, so werden auch die Angaben für verschiedene Gase vergleichbar.

In der angegebenen Weise sind die Zahlen N der Tab. VI berechnet; sie geben die Zahl der Ionenpaare an, die pro α-Teilchen bei dem betreffenden Versuch erzeugt wurden. Bei der Berechnung von N sind die neuesten Ionisationskurven benutzt[1]), die Gesamtionisation in Luft durch ein Polonium-Teilchen ist mit $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ angenommen[2]), und das Verhältnis der Gesamtionisationen in Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff nach Heß und Hornyak[3]) gleich $1 : 1{,}12 : 1{,}23 : (1?)$ gesetzt. Was nun die Quotienten i_∞/N (Tab. VI) betrifft, so erweisen sie sich

1) G. Jaffé, I, 340; man vgl. auch G. Jaffé, Physik. Zeitschr. **15**, 353, 1914. Nur bei CO_2 erwies es sich als erforderlich, von dem früher gefundenen Wert von $b = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ (für Atmosphärendruck) abzuweichen und einen um 12 Proz. kleineren Wert anzunehmen.

1) J. Curie, Journ. de Phys. et le Rad. **7**, 125, 1926 (Luft); T. Onoda, Journ. de Phys. et le Rad. **3**, 185, 1928 (Sauerstoff); F. Joliot u. T. Onoda, Journ. de Phys. et le Rad. **9**, 175, 1928 (Wasserstoff); F. Hauer, Wien. Ber. **131**, 583, 1922 (CO_2).

2) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 629.

3) V. F. Hess u. M. Hornyak, Wien. Ber. IIa, **129**, 661, 1920.

Tabelle V.

Gas	Druck in mm Hg	u	$D \cdot 10^2$	$b \cdot 10^3$	$\rho = \frac{8\pi D}{\alpha N_0}$	$i_\infty \cdot 10^3$
Luft	750	1,65	3,7	1,79	19,5	2,25
	1500	0,825	1,85	0,895	5,8	2,39
	2980	0,415	0,93	0,45	2,2	3,08
	4460	0,277	0,622	0,301	1,4	3,25
O_2	750	1,59	3,43	1,70	18	2,71
	1500	0,795	1,72	0,85	4,85	2,72
	3000	0,397	0,86	0,425	2,12	3,13
	4500	0,265	0,574	0,283	1,22	3,30
CO_2	764	0,86	2,5	1,05	10,3	3,84
	1510	0,435	1,265	0,531	3,28	4,07
	2990	0,270	0,638	0,268	1,1	5,24
	4480	0,147	0,426	0,179	0,51	6,40
H_2	1520	3,55	7,8	3,85	98	$1,94_1$
	3000	1,79	3,95	1,95	25	$2,00_1$
	4500	1,195	2,64	1,30	12	$2,03_6$
	5940	0,907	2,00	0,985	7,05	$2,12_5$

Tabelle VI.

Gas	Druck in mm Hg	$i_\infty \cdot 10^3$	$N \cdot 10^{-4}$	$\frac{i_\infty}{N} \cdot 10^8$	$N_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^6$	ε
Luft	750	2,25	2,98	7,6	2,98	[1,60]	0,27
	1500	2,39	3,05	7,8	6,08	1,32	0,44
	2980	3,08	3,94	7,8	13,1	0,81	0,54
	4460	3,25	4,25	7,7	21,2	0,53	0,53
O_2	750	2,71	3,82	7,1	3,82	1,24	0,22
	1500	2,72	3,89	7,0	7,78	1,14	0,40
	3000	3,13	4,99	6,3	16,6	0,61	0,43
	4500	3,30	5,44	6,1	27,2	0,43	0,46
CO_2	764	3,84	6,04	6,4	6,04	1,01	0,33
	1510	4,07	6,24	6,5	12,5	0,78	0,50
	2990	5,24	8,75	6,0	29,3	0,49	0,62
	4480	6,40	10,4	6,2	52,3	0,40	0,76
H_2	1520	$1,94_1$	2,43	8,0	1,21	1,64	0,13
	3000	$2,00_1$	2,46	8,1	2,46	1,62	0,25
	4500	$2,03_5$	2,48	8,2	3,72	1,48	0,34
	5940	$2,12_5$	2,50	8,5	5,00	1,42	0,44

für jedes einzelne Gas mit ausreichender Genauigkeit als konstant; nur bei Sauerstoff liegen erhebliche Abweichungen vor, was in der geringeren Genauigkeit der Absolutwerte bei diesem Gase (s. S. 852) seinen Grund haben dürfte. Dagegen sind beim Übergang von einem zum anderen Gase fraglos systematische Abweichungen vorhanden; sie liegen in dem Sinn, daß i_∞ um so kleiner errechnet wird, je geringer der erreichte Sättigungsgrad ist[1]). In dieser systematischen Abweichung verrät sich ohne Zweifel die ungenügende Berücksichtigung der Richtungsverteilung der α-Strahlen; denn der Richtungseinfluß ist um so stärker, je unvollständiger die Sättigung ist.

Endlich kann man nun noch aus den hier (nicht sehr genau!) gefundenen ρ-Werten bei Kenntnis von N_0 den Rekombinationskoeffizienten α ermitteln. Die lineare Ionisationsdichte läßt sich aus den Bragg-Kurven als Mittelwert der Ordinaten für den jeweils benutzten Bereich entnehmen; die so ermittelten Werte sind in Tab. VI vermerkt. Mit ihnen und den D- und ρ-Werten der Tab. V sind dann die in Tab. VI angegebenen α-Werte berechnet. Sie sind in zwei Beziehungen auffällig.

1) Für jeden Druck ordnen sich die i_∞-Werte der verschiedenen Gase in dieselbe Reihenfolge wie die ρ-Werte.

Erstens sind die hier gefundenen Rekombinationskoeffizienten für Atmosphärendruck bei Sauerstoff und Kohlendioxyd sehr viel niedriger als die sonst direkt gemessenen (Sauerstoff: $1{,}61 \cdot 10^{-6}$; CO_2: $1{,}66 \cdot 10^{-6}$)[1]); hierin braucht sich nicht notwendig ein Fehler der hier gegebenen, nicht ganz adäquaten Berechnungsart zu offenbaren, denn nach neuesten Messungen von Marshall sollen die „wahren Rekombinationswerte" bisher stets zu hoch angegeben worden sein[2]).

Zweitens nehmen die α-Werte bei allen vier Gasen mit steigendem Druck ab, und zwar — außer bei Wasserstoff — sehr erheblich. Der Verf. möchte annehmen, daß es sich dabei um einen echten Effekt handelt, obgleich es bei der indirekten Berechnung von α, bei der mehrere nicht genau angebbare Größen (b, φ!) eingehen, zweifelhaft sein kann, ob die absoluten Werte zuverlässig sind. Direkte Beobachtungen von α bei erhöhtem Druck liegen bisher nur von Mc Clung[3]) vor, der bei Luft zwischen 1 und 3 Atm. α unabhängig vom Druck fand. Andererseits hat Langevin die nach ihm benannte Zahl $\varepsilon = \alpha/4\pi(u_+ + u_-)$ in Luft und Kohlensäure bei erhöhtem Druck gemessen. Berechnet man aus seinen ε-Werten α, so ergibt sich für Luft ein Maximum in der Gegend von 2 Atm. und eine erhebliche Abnahme zwischen 3 und 5 Atm.; für CO_2 ergibt sich schon zwischen 1 und 3,1 Atm. eine Abnahme um 40 Proz. Die Frage nach der Druckabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten oberhalb einer Atmosphäre (wie übrigens auch bei niedrigeren Drucken) kann also noch nicht als völlig geklärt angesehen werden.

Berechnet man ε mit Hilfe der hier gefundenen α-Werte, so ergeben sich die in Tab. VI angegebenen Zahlen; sie nehmen für alle Gase mit steigendem Druck zu, wie es die Langevinsche Theorie verlangt; die Zunahme bei Luft und CO_2 ist aber nicht so stark, wie nach den direkten Bestimmungen von Langevin[4]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Theorie den Verlauf der Sättigungskurve für einen sehr weiten Bereich — der maßgebende Parameter variiert von 0,5 bis ca. 100 — quantitativ wiedergibt. Die indirekt ermittelten Werte des Rekombinationskoeffizienten können aber nicht als gesichert angesehen werden, weil die Rechnung von mehreren nicht genügend bekannten Konstanten Gebrauch macht, und weil die Auswertung auch nur angenähert durchgeführt werden konnte.

Der benutzte Druckkondensator ist in der Werkstatt des Leipziger Physikalischen Instituts schon vor einer Reihe von Jahren gebaut worden. Der Verf. ist Herrn Prof. Debye zu aufrichtigem Dank dafür verpflichtet, daß er ihm den Kondensator für die Zwecke dieser Untersuchung zur Verfügung gestellt hat. Das Poloniumpräparat wurde dem Verf. vom Wiener Radium-Institut überlassen, wofür seinem Direktor Prof. St. Meyer herzlich gedankt sei, ebenso wie Herrn Dr. O. Freidank für die Ausführung der mühsamen numerischen Rechnungen.

Gießen, Institut für theoretische Physik, September 1929.

(Eingegangen 9. Okt. 29).

1) Bei Luft von Atmosphärendruck ist der bekannte Wert $\alpha = 1{,}60\ 10^{-6}$ zugrunde gelegt; das schien erforderlich, weil auf Grund dieser Annahme früher der Kolonnenparameter b bestimmt war (I, 324). Man kann aber die gemessene Sättigungskurve auch mit einem kleineren Wert von α in Einklang bringen, wenn b etwas anders angenommen wird.

2) Die Untersuchung von Dr. Marshall, deren Kenntnis der Verf. Herrn Prof. L. B. Loeb verdankt, erscheint in „Phys. Rev." **34**, 618, 1929.

3) R. K. Mc. Clung, Phil. Mag. **3**, 283, 1902.

4) Bei Langevin wächst ε für Luft von 1 bis 5 Atm. von 0,27 auf 0,9 und für CO_2 von 1 bis 3,1 Atm. von 0,51 auf 0,97.

Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols.

Von R. Bär.

Mit Tafel XXIV.

§ 1. Zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten hat sich folgende Versuchsanordnung, die eine Verbesserung einer früher[1]) beschriebenen darstellt, gut bewährt. Mit Hilfe zweier Linsen L_1 und L_2 (vgl. Fig. 1) wird ein Bild des Bogens B einer Quecksilberlampe an der Stelle B' erzeugt. Das Ramangefäß R, in welchem sich die lichtzerstreuende Flüssigkeit befindet, besteht aus einem Rohr von etwa 1 m Länge und einer solchen lichten Weite, daß das Bild B' gerade im Rohrinnern Platz hat. Das eine Ende des Rohres ist zur Vermeidung von falschem Licht nach Rayleigh abgebogen, während am andern Ende eine kegelförmige Erweiterung angebracht ist. Auf die Basisfläche des Kegels wird ein planes Glasstück aufgekittet und davor ein kleiner Hohlspiegel H (Zahnarztspiegel) gestellt, welcher ein Bild des lichtzerstreuenden Rohrinnern auf den Spalt des Spektrographen S entwirft. Der Hohlspiegel nimmt, wenn er nahe der Linse L_2, wo der beleuchtende Lichtstrahl noch diffus ist, angebracht wird, nur wenig von diesem Licht weg. Der konische Ansatz ist an dem Ramangefäß angebracht, um zu vermeiden,

1) R. Bär, Helv. phys. act. **2**, 154, 1929.

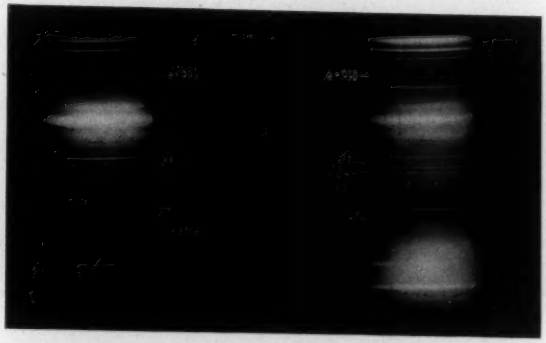


Fig. 2.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

daß an der Stelle B', wo erst das die Strahlung aussendende Rohr anfängt, ein Fenster angebracht werden muß, welches zu störenden Lichtreflexionen Veranlassung geben würde.

Die hier beschriebene Versuchsanordnung ist aus zwei Gründen mehrfach lichtstärker als die bisher übliche von Wood[1]) angegebene. Erstens ist das lichtzerstreuende Flüssigkeitsvolumen mehrmals größer, und zweitens ist die Dichte der beleuchtenden Quecksilberstrahlung besonders groß, da das in das Ramangefäß gelangende Licht infolge Totalreflexion an den inneren Rohrwänden in dem Gefäß gefangen bleibt. Die Anordnung hat ferner den Vorteil, daß die käuflichen Gelatine- oder Glaslichtfilter von wenigen cm² Fläche verwendbar sind. Dadurch wird der Nachteil der nicht monochromatischen Anregung, den diese Anordnung gegenüber der neuen Woodschen[2]) besitzt, einigermaßen kompensiert. Bei letzterer wird bekanntlich mit nur einer *He*-Linie bestrahlt; die Intensität der Bestrahlung ist hierbei allerdings wesentlich geringer als in der ersten Woodschen Versuchsanordnung.

§ 2. Um die Brauchbarkeit der Methode zu demonstrieren, sei nochmals das Benzolspektrum diskutiert, weil die Zuordnung einiger schwächerer Linien bisher noch nicht eindeutig gelungen ist. In Fig. 2 ist links das bei ungefilterter und rechts das bei Verwendung des neuen Zeiß-Monochromatfilters C, das für die Linie 4358 Å 48 Proz. und für 4078/4047 Å ungefähr 0.8 Proz. durchlässig ist, erhaltene Streuspektrum reproduziert. Die Aufnahmen sind, da es sich um die Zuordnung schwächerer Linien handelte, mit weitem Spalt aufgenommen und stärker als üblich belichtet. Soweit die beiden Aufnahmen nur die Richtigkeit der bisher üblichen Zuordnung beweisen, seien sie nicht besprochen, weil Filterversuche ja schon mehrfach angestellt sind. Darüber hinaus gestatten sie nun noch folgende Aussagen, wobei der Kürze halber die Bezeichnungen von Dadieu und Kohlrausch[3]) ohne Erklärung übernommen seien:

1. Die Linie (21) mit der Wellenzahl $\nu = 21758\ \mathrm{cm}^{-1}$ wird bei Einschaltung des Filters zwar etwas geschwächt aber nicht ausgelöscht, was die Richtigkeit der von Dadieu und Kohlrausch angenommenen doppelten Anregung dieser Linie durch die *Hg*-Linien 4047 Å und 4358 Å, entsprechend $21758 = e - 1180 = k - 2947$, beweist.

2. Die Existenz eines $\Delta\nu = 2947$, die ungefähr gleichzeitig von Wood und Dadieu und Kohlrausch postuliert wurde, wird außer durch das Verhalten der Linie (21) noch bestätigt durch die Linie (27) mit $\nu = 19990$. Diese Linie wird nämlich bei gefilterter Einstrahlung eher besser sichtbar, weil dann das Hg-Licht in der Gegend von $\nu = 19990$ abgeschirmt wird. Dieses Verhalten ist mit der von Dadieu und Kohlrausch gegebenen Zuordnung der Linie entsprechend $19990 = e - 2947$ in bester Übereinstimmung.

3. Die Linie (23) mit $\nu = 21578$ war auch bei stärkster Überexposition der Platten nicht zu erhalten, während die benachbarte Linie (24) mit $\nu = 21526$, die nach Dadieu und Kohlrausch

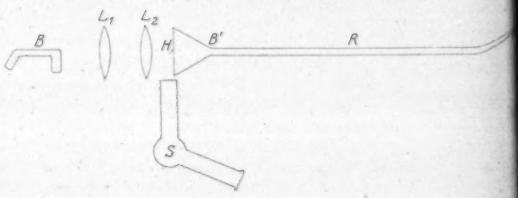


Fig. 1.

die selbe Intensität (gleich null) haben soll, auf unsern Aufnahmen sehr gut sichtbar ist. Wenn nun, wie man aus unseren Versuchen schließen sollte, die Linie (23) nicht existiert, so gibt es auch kein $\Delta\nu = 1360$, was in Übereinstimmung mit den neuen Versuchen von Wood (l. c.) ist. Die Linie (10) mit $\nu = 23340$ ist dann auf die andere, ebenfalls von Dadieu und Kohlrausch in Betracht gezogene Weise zu erklären, nämlich durch $23340 = i - 1176$.

4. Die eben erwähnte Linie (24) wird bei gefilterter Einstrahlung sehr viel schwächer. Sie verschwindet wahrscheinlich deswegen nicht vollständig, weil an dieser Stelle auch die *Hg*-Lampe eine schwache Bande zeigt. Die Linie ist dann zu erklären durch $21526 = k - 3179$. Dieses $\Delta\nu = 3179$ ist sicher reell; denn es ist erstens auch in den neuen Woodschen Versuchen zu finden, und zweitens ist auf unsern Aufnahmen bei gefilterter Einstrahlung eine schwache Linie an der Stelle $\nu = 19770 = e - 3168$ vorhanden, welche sicher eine Ramanlinie ist, obwohl sie bei ungefilterter Einstrahlung durch eine an der selben Stelle vorhandene *Hg*-Linie überdeckt wird.

5. Die von Pringsheim und Rosen[1]) angenommene Ramanfrequenz $\Delta\nu = 1479$ ist, wie aus den Woodschen Versuchen hervorgeht, nicht vorhanden und zur Erklärung der *Hg*-Versuche auch nicht notwendig. Die Linie (25) mit $\nu = 21548$, welche von Pringsheim und Rosen auf-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 859, 1929.
3) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **30**, 384, 1929.

1) P. Pringsheim und B. Rosen, Zeitschr. f. Physik **50**, 741, 1928.

gefaßt wurde als $e - 1480$, ist nach Dadieu und Kohlrausch zu erklären als $i - 3058$. Unsere Filterversuche beweisen die Richtigkeit dieser Zuordnung; denn die Linie fehlt, wenn nur mit 4358 Å eingestrahlt wird. Die Linie (24), welche von Pringsheim und Rosen als $f - 1469$ aufgefaßt wurde, hat durch 4. ihre Erklärung gefunden.

6. Es sind keine Linien $e - 266$ und $c - 266$ vorhanden, obwohl auf den zur Verwendung gelangenden Agfa-Andresa-Platten die letztere besonders gut hätte sichtbar sein müssen. Ein früher von Wood angenommenes $\Delta\nu = 266$, welche aber auf den neuen *He*-Aufnahmen nicht mehr sichtbar ist, ist also offenbar nicht vorhanden.

7. Die von Wood bei seinen *He*-Versuchen angegebene neue, aber nur sehr schwach auftretende, Ramanfrequenz $\Delta\nu =$ ca. 2630 konnte nicht aufgefunden werden, obwohl die Linie $e - 2630$ namentlich bei den Filterversuchen hätte gut sichtbar sein müssen.

8. Was schließlich noch die antistokesschen Linien betrifft, so wird ihr Auftreten bei Benzol von Dadieu und Kohlrausch bezweifelt. Daß diese Linien aber doch vorhanden sind, womit die Versuchsresultate von Raman und Krishnan[1]) und Wood bestätigt werden, läßt sich mit unserer lichtstarken Anordnung unschwer zeigen. Die Linie $e + 605$ ist auf mehreren hier nicht reproduzierten Aufnahmen sehr schwach sichtbar. Leichter zu erhalten ist die Linie $e + 990 = 23928$. Bemerkenswert ist, daß sie bei ungefilterter Einstrahlung scheinbar breiter wird, was offenbar daher rührt, daß dann die Linien $l - 1175 = 23923$ und $i - 605 = 23911$ fast mit dieser Linie zusammenfallen.

Anmerkungen bei der Korrektur:

1. Von der Klischeeanstalt wurden die Linien $c + 990$, (27) und $e - 3168$ für die Reproduktion künstlich verstärkt.

2. Auf das Vorhandensein eines $\Delta\nu =$ ca. 3180 ist auch aus der inzwischen von Dadieu und Kohlrausch (Sitzber. d. Wien. Akad. IIa, **138**, 607, 1929) neu aufgefundenen Linie $\nu = 24205$ zu schließen; denn es ist $24205 = q - 3183$.

1) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 301, 1929.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. September 1929.)

Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin.

Von T. I. Câmpan.

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse über die Gasionisation durch positive Ionen kleiner Geschwindigkeiten gestatten nicht, bestimmte Schlüsse über den hierher gehörigen Erscheinungskomplex zu ziehen. Die Möglichkeit einer solchen Ionisation ergibt sich einerseits aus theoretischen Überlegungen (G. Joos und H. Kulenkampff (1), J. Franck (2)), in welchen von der Energiebilanz bei Zusammenstößen zwischen positiven Ionen und neutralen Atomen oder Molekülen ausgegangen wird, anderseits aus Schlüssen, zu welchen die Gasionisation durch α-Strahlen oder harte Kanalstrahlen führt. Als Bedingung hierfür ergibt sich eine gewisse minimale Energie von derselben Größenordnung, wie die Ionisationsenergie der Elektronen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Schlüsse steht jedoch noch aus. Denn sieht man von der durch E. v. Bahr und J. Franck (3) und durch W. J. Pawlow (4) gegebenen Deutung ihrer Ergebnisse, in welcher eine eventuelle Sekundäremission der metallischen Apparatteile des Ionisationsraumes, verursacht durch den Stoß positiver Ionen, überhaupt nicht in Betracht gezogen wird, ab, so zeigen fast alle übrigen Arbeiten, wie die von F. Horton und A. C. Davies (5), J. T. Tate (6), W. J. Hooper (7), daß die beobachteten negativen Ströme der eben genannten durch den Stoß positiver Ionen verursachten Sekundäremission der den Ionisationsraum umgebenden Metallteile zuzuschreiben sind. Auch die von A. J. Saxton (8) mitgeteilten Ergebnisse können trotz seiner gegenteiligen Ansicht in gleicher Weise erklärt werden.

In allen genannten Arbeiten wurde als Meßmethode die Gegenfeldmethode von Lenard verwendet. Bei dieser Methode ist es jedoch unmöglich, den Stoß positiver Ionen gegen Metallteile zu vermeiden. Folglich werden mit den Meßapparaten zwei übereinandergelagerte Erscheinungen beobachtet, und zwar a) die durch den Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission der Metalle und b) eine eventuelle ebenfalls durch positive Ionen verursachte Ionisation des Gases. Ist die Gasionisation gegenüber der Sekundäremission der Metalle sehr schwach, so wird erstere durch die letztere vollkommen überdeckt. Nun folgt aber gerade sowohl aus den Überlegungen von J. Franck (l. c.) als auch aus denen von Joos und Kulenkampff (l. c.), daß für die Ionisation günstige Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen oder Mole-

kalien sehr selten sind. Es ist also nur ein schwacher Ionisationseffekt zu erwarten.

Experimentelle Ergebnisse, welche das Vorhandensein einer Gasionisation durch positive Ionen kleiner Geschwindigkeiten zu bestätigen scheinen, wurden von R. M. Sutton (9) erhalten. Derselbe arbeitet in Argon und Neon mit positiven K-Ionen, die von einer Kunsman-Quelle geliefert werden. Die positiven Ionen, deren Geschwindigkeit zwischen 0 bis 750 V variiert werden kann, treten durch einen Kanal in der Kathode in den von letzterer und einem weitmaschigen Platinnetz gebildeten Ionisationsraum ein, an welchem keine Potentialdifferenz angelegt ist. Nach Durchtritt durch das Platinnetz werden die positiven Ionen von einem speziellen Kollektor aufgefangen, der mit einem Galvanometer verbunden ist. Die durch die Ionisation entstandenen Elektronen werden von einem Metallring gesammelt, der gegenüber Kathode und Platinnetz ein Potential von 13,5 V hat; dieser Ring ist so angebracht, daß er weder von diffundierten noch von an den Metallteilen reflektierten positiven Ionen erreicht werden kann. Er ist in Verbindung mit einem zweiten Galvanometer, welches noch empfindlicher als das erste ist. Mit dem ersten Galvanometer wird die Intensität des gesamten Stromes positiver Ionen gemessen; sie sei I_1. Mit dem zweiten wird die Intensität des sekundären Stromes I_2 gemessen, der sich aus der Sekundäremission des Netzes und dem durch Ionisation des Gases erzeugten Strome zusammensetzt. Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse werden mit Hilfe des Verhältnisses I_2/I_1 miteinander verglichen, da sich dasselbe bei Variation von I_1 unter sonst gleichbleibenden Bedingungen als konstant ergeben hatte. Zuerst wird der Sekundärstrom bei einem Drucke von 1×10^{-4} mm Hg gemessen, wobei die Geschwindigkeit der positiven Ionen zwischen 0 und 750 V variiert wird; infolge der bei diesem Drucke sehr großen mittleren freien Weglänge besteht hier dieser Strom nur aus der Sekundäremission des von den positiven Ionen bombardierten Netzes. Hierauf werden dieselben Messungen bei verschiedenen wachsenden Drucken bis zu 1 mm Hg gemacht. Sutton findet, daß mit zunehmendem Druck das Verhältnis I_2/I_1 ebenfalls stark zunimmt; dieser Effekt wird der Ionisation des Gases durch die positiven Ionen zugeschrieben. Eine bestimmte Grenze dieses Effektes bei abnehmender Geschwindigkeit der positiven Ionen wird nicht gefunden, jedoch entspricht der Anfang der Kurven in der graphischen Darstellung einer Geschwindigkeit von etwa 100 V. Analoge Versuche werden in Sauerstoff, Luft und Wasserstoff durchgeführt. Für die beiden erstgenannten Gase wird derselbe Ionisationseffekt gefunden, für Wasserstoff jedoch nicht*). Hiezu muß folgendes bemerkt werden: Es ist eine bekannte Tatsache, daß die durch den Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission der Metalle in hohem Grade von der Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängt. Diese Sekundäremission ist bedeutend größer, wenn an der Metalloberfläche Gas adsorbiert ist, als wenn die Metallteile durch Erhitzen entgast sind (J. W. Jackson (10), E. Badareu (11)); dasselbe ergibt auch die vorliegende Arbeit. In der Arbeit von Sutton kann diese Erscheinung durch Vergrößerung der Sekundäremission des Platinnetzes eine recht bedeutende Rolle gespielt haben; denn durch die zunehmenden relativ hohen Drucke, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, war eine ständige Weiterbildung der adsorbierten Gasschichte sehr begünstigt.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um in Wasserstoff und Stickstoff die Größe einer eventuellen Ionisation durch positive K-Ionen mit Geschwindigkeiten zwischen 0 und 140 V bei quantitativer Berücksichtigung der Sekundäremission der Metallteile zu berechnen.

Apparat und Meßmethode.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1a wiedergegeben. Als Quelle der positiven Ionen dient eine Kalium-Eisenoxyd-Anode nach C. H. Kunsman (12); das Salz ist in dünner Schicht auf eine Platinfolie F aufgetragen, welche mit Hilfe der Batterie b erhitzt wird; diese besteht aus zwei parallel geschalteten Akkumulatoren hoher Kapazität. Der Heizstrom wird mit einem Amperemeter A kontrolliert. Die Platinfolie hat eine Dicke von etwa 0,03 mm, eine Länge von 13 mm

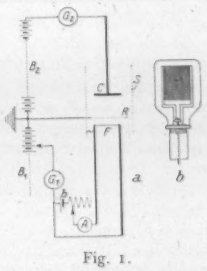


Fig. 1.

*) Es muß in diesem Zusammenhange erwähnt werden, daß die Arbeit von R. M. Sutton zu einem Zeitpunkt erschien, in dem die vorliegende Arbeit schon fast vollendet war und aus technischen Gründen eine Wiederholung seiner Messungen daher nicht möglich war.

und eine Breite von 6 mm. Die Dimensionen wurden so groß gewählt, um Ströme möglichst hoher Intensität ohne starke Temperaturerhöhung zu bekommen. Auf diese Weise konnte einerseits ein gleichförmiges Feld zwischen F und R erzielt werden, da der Spannungsabfall längs der Folie nur 0,4 V betrug, anderseits wurde, da die Folie nur bis zu dunkler Rotglut erhitzt wurde, ein durch Glühen derselben verursachter Photoeffekt vermieden. In einer Entfernung von etwa 4 mm über der Folie befindet sich ein Platinnetz R mit 24 Maschen pro 1 cm (Maschenweite 0,03 cm); dieses ist in einem Messingrahmen so befestigt, wie Fig. 1b zeigt. Diese Anordnung gestattet ein Erhitzen des Netzes zwecks Entgasung mit Hilfe eines von außen zugeführten elektrischen Stromes. Über dem Netze ist in einer Entfernung von etwa 12 mm die Sammelplatte C aus Messing befestigt. Der ganze, von Folie und Sammelplatte begrenzte Raum ist von einem Netzzylinder S umgeben, der ständig mit einer der Zuleitungen zur Folie verbunden ist. Das Platinnetz R ist an Erde gelegt. Zwischen Netz und Folie ist über ein Galvanometer G_1 (Empfindlichkeit $1{,}8 \times 10^{-8}$ A pro mm) eine variable Spannung angelegt, die von einer Akkumulatorenbatterie B_1 geliefert wird. Zwischen Netz und Sammelplatte ist über ein Galvanometer G_2 (Empfindlichkeit $4{,}5 \times 10^{-11}$ A pro mm) eine der oben genannten entgegengesetzte konstante Spannung von 160 V angelegt, die von einer Akkumulatorenbatterie B_2 geliefert wird. Die ganze Anordnung ist in einem Glasrohr eingebaut, das mit einem Hochvakuumpumpensystem in Verbindung ist.

Die von der Folie kommenden positiven K-Ionen werden durch die von B_1 erzeugte Spannung gegen das Netz R beschleunigt. Ein Teil von ihnen tritt in den Raum zwischen Netz und Sammelplatte ein. Infolge des an diesem Raume liegenden Gegenfeldes, das immer größer ist als das beschleunigende Feld, gelangen sie nicht bis zur Sammelplatte C, sondern werden gegen das Netz zurückgetrieben. Werden den Ionen durch Vergrößerung der Spannung zwischen Folie und Netz immer größere Geschwindigkeiten erteilt, so bemerkt man bei einer bestimmten Geschwindigkeit das Entstehen eines (negativen) Stromes zwischen Netz und Sammelplatte*), dessen Intensität vom Galvanometer G_2 angezeigt wird; diese nimmt mit zunehmender Ionengeschwindigkeit ebenfalls zu. Wenn der Druck sehr klein ist, so daß die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und Atomen oder Molekülen zu vernachlässigen ist, so besteht der Sekundärstrom nur aus der durch den Stoß positiver Ionen verursachten Sekundäremission des Netzes. Bei erhöhtem Druck, wenn also die Zahl der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen oder Molekülen groß ist, wird der beobachtete Sekundärstrom aus zwei Komponenten bestehen und zwar a) aus der Sekundäremission der Metalle (hier des Netzes) und b) aus einem eventuellen Ionisationsstrom, der durch Ionisation des Gases durch positive Ionen und aus dem Netz emittierte Elektronen entsteht. Die Intensität i des sekundären Stromes bei irgendeinem erhöhten Druck gegenüber der Intensität desselben im Hochvakuum wird gemessen durch das Verhältnis $100\, i/I$, wo I die Intensität des primären Stromes ist. Es wurde experimentell festgestellt, daß das Verhältnis $100\, i/I$ bei Variation von I innerhalb weiter Grenzen (bis zum zwanzigfachen) bei sonst gleichen Druckbedingungen und gleicher Geschwindigkeit der positiven Ionen konstant bleibt. Der gewünschte Gasdruck konnte in bekannter Weise dadurch hergestellt werden, daß einerseits ein konstanter Gasstrom durch eine Kapillare aus dem Gasbehälter in das Glasrohr eintrat und anderseits die Sauggeschwindigkeit des Pumpensystems durch teilweises Schließen eines Hahnes auf dem Pumpwege herabgesetzt wurde. Die Druckmessungen wurden immer während des Strömens des Gases vorgenommen. Zwischen Meßraum einerseits und Mc Leod-Manometer und Pumpen anderseits war eine Hg-Falle mit Kühlung durch flüssige Luft eingebaut, um das Eintreten von Hg-Dämpfen in den Meßraum zu verhindern. Auch das durch die Kapillare eintretende Gas strömte durch ein in flüssige Luft getauchtes U-Rohr.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch mit einem nach G. Niese (13) gebauten Apparat hergestellt, der Stickstoff nach einer von H. P. Waran (14) mitgeteilten Methode durch Einwirken einer Bromlösung auf eine konzentrierte Ammoniaklösung. Beide Gase strömten vor Eintritt in den Gasbehälter durch lange Rohre, welche mit Glaswolle gefüllt waren, die mit $CaCl_2$ und P_2O_5-Pulver getränkt waren. Auch auf dem Boden der Gasbehälter befand sich Glaswolle mit Trockensubstanz, so daß die Gase vor Gebrauch sorgfältig getrocknet waren.

Ergebnisse.

Vor allem wurden sowohl in Wasserstoff als auch in Stickstoff Messungen mit einem Netz gemacht, das nicht durch Erhitzen vorbehandelt war. Es muß also hervorgehoben werden, daß in beiden Fällen die Oberfläche des Netzes mit einer adsorbierten Gasschicht aus Molekülen des entsprechenden Gases bedeckt war. Die unter

*) Dieser Strom soll im folgenden als Sekundärstrom bezeichnet werden gegenüber dem primären Strom der positiven Ionen.

Tabelle I. Wasserstoff.

Nr.	Druck mm *Hg*	Ionengeschwindigkeit in Volt										
		28	38	48	58	68	78	88	98	108	118	128
1	0,00042	0,0045	0,0185	0,0385	0,080	0,125	0,195	0,272	0,397	0,48	0,525	
2	0,00042		0,0125	0,042	0,073	0,115	0,18	0,263	0,34	0,43	0,521	
3	0,0084	0,0032	0,0145	0,0305	0,0625	0,109	0,166	0,244	0,33	0,40	0,50	
4	0,0084	0,0032	0,016	0,0323	0,0645	0,113	0,177	0,242	0,322	0,41	0,50	
7	0,030		0,010	0,029	0,062	0,096	0,154	0,222	0,298	0,385	0,462	0,557
8	0,030		0,0125	0,0305	0,0625	0,107	0,16	0,224	0,31	0,405	0,475	0,582
11	0,105		0,0037	0,0278	0,055	0,089	0,142	0,205	0,268	0,325	0,41	0,48
9	0,00036		0,0107	0,042	0,0725	0,125	0,208	0,325	0,36	0,46	0,56	0,68
10	0,00036		0,012	0,039	0,077	0,130	0,192	0,272	0,368	0,465	0,567	0,68

Tabelle II. Stickstoff.

Nr.	Druck mm *Hg*	Ionengeschwindigkeit in Volt											
		28	38	48	58	68	78	88	98	108	118	128	138
12	0,0003	0,0405	0,15	0,312	0,525	0,70	0,925	1,13	1,40	1,575	1,80	2,00	
13	0,0052	0,0475	0,142	0,282	0,455	0,625	0,78	0,977	1,117	1,30	1,48	1,65	1,815
14	0,0051	0,044	0,137	0,275	0,448	0,617	0,778	0,937	1,10	1,29	1,475	1,65	1,825
15	0,0182	0,0385	0,125	0,263	0,393	0,551	0,707	0,84	0,986	1,16	1,26	1,39	1,50
16	0,0187	0,0415	0,134	0,245	0,388	0,55	0,712	0,875	1,00	1,165	1,31	1,43	1,54
17	0,0529	0,0375	0,112	0,218	0,332	0,455	0,54	0,688	0,812	0,96	1,08	1,20	1,38
18	0,0547	0,025	0,10	0,20	0,31	0,433	0,542	0,695		0,937		1,20	1,32
19	0,00027	0,0525	0,175	0,375	0,55	0,75	0,97	1,16	1,39		1,81		2,20

diesen Bedingungen erhaltenen Resultate sind in Tab. I für Wasserstoff und in Tab. II für Stickstoff eingetragen. Die Zahl am Kopf der Vertikalreihen ist die zwischen Netz und Folie angelegte Spannung, die Reihen selbst enthalten die Werte des Verhältnisses 100 i/I. In der ersten Vertikalreihe sind die fortlaufenden Nummern der Meßreihen in der Ordnung, in der sie aufgenommen wurden, eingetragen, in der zweiten die Drucke.

In Fig. 2 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die die positiven Ionen beschleunigenden Spannungen, auf der Ordinatenachse die Werte des Verhältnisses 100 i/I eingetragen. Die mit römischen Ziffern versehenen Kurven stellen die Ergebnisse in H_2 dar. Kurve I stellt das Mittel der Meßreihen 1, 2, 9, 10 dar, die alle bei ungefähr gleichem Drucke aufgenommen wurden, Kurve II ist das Mittel der Meßreihen 3 und 4, Kurve III das Mittel der Reihen 7 und 8, Kurve IV schließlich stellt die Reihe 11 dar. Die mit arabischen Ziffern versehenen Kurven stellen die Ergebnisse in N_2 dar; Kurve 1 ist das Mittel der Reihen 12 und 19, Kurve 2 das Mittel aus 13 und 14, Kurve 3 das Mittel aus 15 und 16 und schließlich Kurve 4 das Mittel aus 17 und 18.

Wie man sowohl aus den Tabellen wie auch aus Fig. 2 ersieht, ist in jenen Meßreihen, in welchen der Gasdruck höher ist, der Sekundärstrom kleiner gegenüber dem Primärstrom, bei unveränderter die positiven Ionen beschleunigender Spannung. Außerdem bemerkt man, daß die Intensitäten des Sekundärstromes in Stickstoff bedeutend größer sind als in Wasserstoff, obwohl in beiden Fällen die Intensität des Primärstromes ungefähr die gleiche war. Was den Schnittpunkt der Kurven in Fig. 2 mit der Ab-

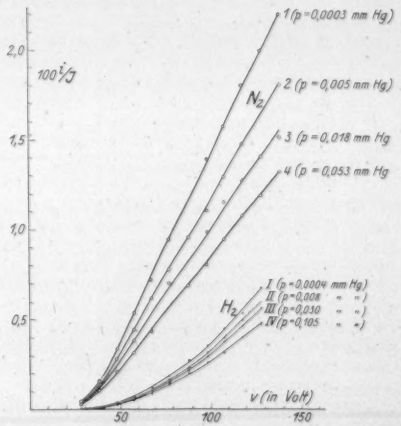


Fig. 2.

szissenachse anbetrifft, muß erwähnt werden, daß genaue Messungen von i erst von positiven Ionengeschwindigkeiten von 28 V beginnend gemacht werden konnten. Es wurden zwar Ausschläge des Galvanometers G_2 auch von 18—24 V Ionengeschwindigkeit beobachtet, doch konnte diesen Messungen nur qualitativer Wert zugeschrieben werden und sie sind daher weder in die Tabellen noch in Fig. 2 eingetragen. Jedoch ist es jedenfalls charakteristisch, daß die Kurven sich der Abszissenachse asymptotisch nähern, ohne sie zu schneiden. Mit empfindlicheren Apparaten hätte wohl ihr Gang bis zu viel kleineren Spannungen verfolgt werden können.

Aus den Ergebnissen folgt, daß bei Drucken von etwa 3×10^{-4} mm *Hg*, bei welchen die mittlere freie Weglänge der positiven *K*-Ionen gegenüber den Abmessungen des Ionisationsraumes sehr groß ist, also die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und Molekülen jedenfalls zu vernachlässigen ist, die Intensität des Sekundärstromes sowohl in H_2 als auch in N_2 die größten Werte annimmt. In diesen Fällen können die Sekundärströme nur von der durch den Stoß positiver Ionen aus dem Netz ausgelösten Sekundäremission herrühren. Es wurde oben erwähnt, daß in beiden Fällen die Messungen mit nichtentgastem Netz gemacht würden. In beiden Fällen war also die Oberfläche des Netzes mit einer von Molekülen des entsprechenden Gases gebildeten Adsorptionsschicht bedeckt, die ja durch einfaches Evakuieren nicht entfernt werden kann. Der Unterschied in der Sekundäremission des Netzes in beiden Fällen kann also nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Adsorptionsschicht des betreffenden Gases die Sekundäremission beeinflußt.

Bei erhöhtem Drucke sollte man ein Zunehmen der Intensität des Sekundärstromes erwarten, da in Anbetracht der größeren Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Molekülen eine merkliche Ionisation möglich wird. Aus den Messungen jedoch ergibt sich eine Abnahme des Sekundärstromes. Diese Abnahme ist um so ausgeprägter, je höher der Druck ist. Geht man von einem höheren Druck wieder zu einem Drucke von etwa 3×10^{-4} mm *Hg* zurück, so ergibt sich wieder der letzterem Drucke entsprechende Wert von $100\, i/I$. Die Unterschiede in den Intensitäten der Sekundärströme sind größer in den Messungen in N_2 als in H_2.

Man könnte aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß positive Ionen der genannten Geschwindigkeiten Gasmoleküle durch Stoß nicht ionisieren. Dem muß jedoch folgendes entgegengehalten werden: Wie man aus den Tabellen und der Fig. 2 ersieht, nimmt bei einem Drucke von etwa 3×10^{-4} mm *Hg* die Sekundäremission des Netzes mit zunehmender kinetischer Energie der positiven Ionen zu. Bei zunehmendem Drucke wächst jedoch die Zahl der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Molekülen. Die Ionen gelangen daher zum Netz mit geringerer kinetischer Energie, da sie einen Teil derselben bei den Zusammenstößen verlieren. Die Sekundäremission wird also abnehmen. Ist diese Abnahme ihrem absoluten Werte nach größer als ein eventueller Ionisationseffekt, so wird letzterer natürlich vollkommen überdeckt.

Um die Größenordnung einer eventuellen Ionisation durch positive Ionen berechnen zu können, ist eine genaue Kenntnis erstens der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen in dem betreffenden Gase und zweitens des Energieverlustes eines Ions bei einem Zusammenstoße mit einem Moleküle notwendig. An der Hand dieser Daten und unter der Voraussetzung, daß die durch Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission des Netzes sowohl bei tieferen wie auch bei höheren Drucken für ein gegebenes Gas von keinem anderen Faktor als nur von der kinetischen Energie der stoßenden Ionen abhängt, kann man den gesamten sekundären Strom, der bei irgendeinem Drucke beobachtet wird, in folgende Komponenten zerlegen: a) Sekundäremission des Netzes, b) Sekundäremission des Gases, verursacht durch die vom Netz emittierten Elektronen und c) Ionisation des Gases durch primäre positive Ionen.

Es ist für diese Überlegungen wichtig, jenen Teil der positiven Ionen zu kennen, die durch das Netz in den Ionisationsraum eintreten. Dieser wurde auf folgende Weise bestimmt: Die Ionen wurden gegen *R* (siehe Fig. 1) beschleunigt, zwischen *C* und *R* wurde jedoch keine Spannung angelegt. Das Galvanometer G_2 wurde durch ein weniger empfindliches ersetzt. Die Verbindungen ersieht man aus Fig. 1, ausgenommen die Batterie B_2, die entfernt wurde, so daß die Sammelplatte *C* über das erwähnte Galvanometer an Erde gelegt war. In diesem Falle zeigte das Galvanometer G_1 die Intensität des Gesamtstromes der von der Folie emittierten positiven Ionen an, das Galvanometer G_2 nur jenen Teil, der von den Ionen gebildet wurde, die durch das Netz durchtraten und gegen *C* strömten. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen wurde gefunden, daß bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm *Hg* etwa 50 Proz. der Gesamtzahl der von der Folie emittierten Ionen durch das Netz durchtraten. Mit wachsendem Druck nimmt dieser Prozentsatz ab. So betrug er bei einem Drucke von 0,045 mm *Hg* nur 45 Proz. Gegenüber der in den Ionisationsraum eintretenden Zahl positiver Ionen haben wir also eine Abnahme von 10 Proz. Wird zwischen *C* und *R* ein Gegenfeld angelegt, so

bleibt die Kurve, welche das Verhältnis des von der Sammelplatte C aufgefangenen Stromes gegenüber dem Gesamtstrom darstellt, sowohl in Form als auch Größe unverändert, nur erfährt sie eine dem angelegten Gegenfeld entsprechende Verschiebung. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die Zahl der positiven Ionen, die bei einem bestimmten Drucke durch das Netz durchtreten, konstant bleibt, gleichgültig ob am Ionisationsraum ein Gegenfeld liegt oder nicht.

Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge der positiven K-Ionen in den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gasen wurden die Ergebnisse von C. Ramsauer (15) benützt, unter der Voraussetzung, daß die für Ionengeschwindigkeiten von 20 V gefundenen Werte durch Extrapolation auch für Geschwindigkeiten von 130 V richtige Werte ergeben, da seine graphischen Darstellungen diese Extrapolation gestatten. Zum quantitativen Erfassen der Sekundäremission des Gases, die durch Elektronen verursacht wird, die vom Netz emittiert werden, wurden die von K. T. Compton und C. C. Van Voorhis (16) erhaltenen Ergebnisse verwendet.

Bezüglich des Energieverlustes der positiven Ionen bei ihren Zusammenstößen mit neutralen Molekülen wurde von verschiedener Seite (17, 18) beobachtet, daß diese Ionen in einem Gase, ohne neutralisiert oder abgelenkt zu werden, Entfernungen durchlaufen, die bedeutend größer sind als es nach Rechnungen auf Grund der kinetischen Gastheorie zu erwarten wäre. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß der Energieverlust eines positiven Ions bei einem Zusammenstoß mit einem Gasmolekül sehr klein ist. Bestimmte experimentelle Daten hierüber findet man in einer Arbeit von G. P. Harnwell (19). Dieser zeigt, daß der Energieverlust, den positive K-Ionen bei einem Zusammenstoße erleiden, in Wasserstoff 0,008 und in Stickstoff 0,003 der Gesamtenergie des Ions ist.

An der Hand dieser Daten kann man nun folgende Überlegungen machen. Kurve I der Fig. 2 (Wasserstoff) ist bei einem Drucke von 4×10^{-4} mm Hg aufgenommen. Der bei diesem Drucke beobachtete Sekundärstrom rührt vollständig von der Sekundäremission des Netzes her. Betrachten wir den Punkt, dessen Abszisse 128 V und dessen Ordinate 0,68 ist. Setzt man zwischen R und C gleichförmiges Feld voraus, so werden die mit 128 V beschleunigten Ionen von R einen Weg von etwa 10 mm gegen C zurücklegen, dann umkehren und sich nach R zurückbewegen. Also ist der Gesamtweg, den ein Ion von F ausgehend zurücklegt, bis es das Netz auf seiner der Sammelplatte C zugewandten Seite trifft, etwa 24 mm. Bei einem Drucke von 0,1 mm Hg wurde die Kurve IV erhalten, in welcher der Abszisse von 180 V die Ordinate 0,48 entspricht. Zu fast demselben Wert gelangt man aber auch durch folgende Überlegungen: Infolge des erhöhten Druckes nimmt die Zahl der positiven Ionen, die durch das Netz durchtreten, gegenüber der Zahl bei tiefem Druck um etwa 11 Proz. ab. Dem entspricht eine Verkleinerung des Ordinatenwertes 0,68 um 0,07. Ferner ist die mittlere freie Weglänge der positiven K-Ionen in H_2 bei diesem Drucke gleich 0,92 mm, also die mittlere Stoßzahl eines Ions auf einem Wege von 24 mm etwa 26. Nach G. P. Harnwell ist der Koeffizient des Energieverlustes in H_2 0,008, also der mittlere Energieverlust der Ionen bei der genannten Anzahl von Zusammenstößen etwa 26 V. Dieser Verlust bewirkt eine Verkleinerung des Ordinatenwertes 0,68 um etwa 0,27. Demzufolge müßte die Sekundäremission bei 128 V Ionengeschwindigkeit und bei einem Drucke von 0,1 mm Hg durch die Ordinate 0,34 dargestellt werden. Anderseits muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Sekundäremission des Gases, die durch die vom Netz emittierten Elektronen verursacht wird, unter den genannten Bedingungen, nach K. T. Compton und C. C. Van Voorhis berechnet, eine Erhöhung des Ordinatenwertes (0,68) um etwa 0,12 verursacht. Die durch diese Überlegungen berechnete Ordinate müßte also einem Wert von 0,46 entsprechen, was dem experimentell gefundenen Wert von 0,48 sehr nahe liegt. In diesen Überlegungen wurde ein Sekundärstrom, verursacht durch eine Ionisation des Gases durch positive Ionen gar nicht in Betracht gezogen. Die nahe Übereinstimmung bedeutet also, daß ein Ionisationseffekt durch positive K-Ionen in H_2 bei einem Drucke von 0,1 mm Hg und bei einer Ionengeschwindigkeit von 128 V größenordnungsmäßig höchstens einige Hundertstel Prozent erreicht, wenn man das Vorhandensein eines solchen Effektes überhaupt annimmt. Im Vergleich zur Häufigkeit der ionisierenden Stöße durch Elektronen von 130 V Geschwindigkeit beträgt die Häufigkeit der ionisierenden Stöße durch positive K-Ionen unter den genannten Bedingungen nur einige Tausendstel Prozent.

Gleiche Überlegungen für N_2 (Kurve 1 und 4 in Fig. 2) ergeben Ordinaten, die etwas höher liegen als die experimentell beobachteten. Diese Tatsache kann entweder durch die Annahme erklärt werden, daß die Zahl der positiven Ionen, die durch das Netz in den Ionisationsraum eintreten, bei Abnahme der mittleren freien Weglänge in N_2 rascher abnimmt, als in H_2; oder aber durch die Annahme, daß der wirkliche Energieverlust der Ionen bei Zusammenstößen etwas größer ist als der von Harnwell bestimmte. Letztere Annahme ist insofern berechtigt, da im Hinblick auf seine Versuchsanordnung die Ver-

mutung nahe liegt, daß beim Wechseln des Füllgases auch eine Änderung der Sekundäremission der Metallteile des Apparates eintrat. Nimmt man daher an, daß der Energieverlust der positiven K-Ionen bei Zusammenstößen mit N_2-Molekülen der gleiche ist wie bei Zusammenstößen mit H_2-Molekülen, so ist das Ergebnis für die Häufigkeit der ionisierenden Zusammenstöße von positiven K-Ionen mit N_2-Molekülen bei 0,25 mm Hg Druck und bei 140 V Ionengeschwindigkeit das gleiche wie es oben für H_2 erhalten wurde, d. h. größenordnungsmäßig nur Hundertstel Prozent.

Wie wenig streng die vorhergehenden Überlegungen auch sein mögen, so gestatten sie doch einen Schluß über die obere Grenze einer Ionisation durch positive Ionen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen kann eine solche Ionisation durch Ionen kleiner Geschwindigkeiten natürlich nicht geleugnet werden, nur aus dem Grund, weil sie so schwach ist. Mit den bisher verwendeten Methoden kann sie jedoch nicht nachgewiesen werden, da sie durch andere Erscheinungen vollkommen überdeckt wird.

Die Sekundäremission.

Bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm Hg ist für beide untersuchten Gase die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen positiven Ionen und Molekülen so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden können. Die bei diesem Drucke beobachteten Sekundärströme können also nur der Sekundäremission des Netzes zugeschrieben werden, welche durch das Auftreffen der K-Ionen verursacht wird. Diese Sekundäremission erreicht, wenn das Netz mit einer Adsorptionsschicht von H_2 bedeckt ist, bei 28 V Ionengeschwindigkeit etwa 0,005 Proz. der Gesamtintensität des primären Stromes, bei 128 V Geschwindigkeit etwa 0,68 Proz; ist die adsorbierte Schicht von N_2 Molekülen gebildet, so erreicht sie die Werte von 0,05 Proz. bei 28 V und von 2,2 Proz. bei 138 V Geschwindigkeit (siehe auch die Kurven I und 1 in Fig. 2). Diese Werte beziehen sich natürlich nur auf jenen Teil der Sekundäremission des Netzes, welcher durch die Ionen verursacht wird, die nach Durchtritt durch das Netz nach ihrer Umkehr im Ionisationsraum zu diesem zurückkehren und auf der gegen die Sammelplatte gerichteten Oberfläche des Netzes auf dieses auftreffen. Die Sekundäremission aus der gegen die Folie gerichteten Oberfläche des Netzes wird von dieser aufgefangen. Die dadurch verursachte Vergrößerung der Intensität des primären Stromes ist wegen der hohen Intensität des letzteren jedoch verschwindend klein.

Nach oben mitgeteilten Ergebnissen gehen etwa 50 Proz. der von der Folie emittierten positiven Ionen durch das Netz durch. Nimmt man an, daß nach ihrer Rückkehr zum Netz alle diese Ionen auf seine Oberfläche auftreffen und die Sekundäremission verursachen, so müssen die oben gegebenen Werte derselben mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Man erhält also als Sekundäremission des Platins, dessen Oberfläche mit einer Schicht aus H_2 Molekülen bedeckt ist, 0,01 Proz. der Gesamtintensität des Primärstromes bei 28 V Geschwindigkeit und etwa 1,2 Proz. bei 128 V entsprechend in dem Falle, wo die Schicht aus N_2 Molekülen gebildet ist, die Werte von 0,1 Proz. bei 28 V und etwa 4,4 Proz. bei 138 V.

Wird das Netz durch Erhitzen bis zur Rotglut entgast, so ändert sich die Sekundäremission gar nicht, wenn die adsorbierte Schicht aus H_2 Molekülen bestand, d. h. sie behält die der Kurve I in Fig. 2 entsprechenden Werte. Bestand dagegen die adsorbierte Schicht aus N_2 Molekülen, und wird das Netz durch nur 20 Minuten langes Erhitzen bis Rotglut bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm Hg entgast, so verschwindet die in N_2 beobachtete und in Kurve 1, Fig. 2 gegebene starke Zunahme der Sekundäremission ganz und letztere nimmt wieder die der Kurve I entsprechenden Werte an. Man muß also annehmen, daß die Werte der Kurve I die Sekundäremission des reinen Platins darstellen und daß eine aus H_2 bestehende adsorbierte Schicht sie nicht beeinflußt. Besteht die adsorbierte Schicht jedoch aus N_2, dann wird die Sekundäremission vielmal größer, als die des reinen Metalles. Sie wächst linear mit der Voltgeschwindigkeit der sie verursachenden positiven Ionen. Eine ähnliche Abhängigkeit der durch das Auftreffen positiver Ionen ausgelösten Sekundäremission der Metalle wurde auch von J. W. Jackson (10) direkt beobachtet, allerdings bei anderen Metallen und bei viel größeren Geschwindigkeiten der positiven Ionen.

Die starke Sekundäremission im Falle des N_2 muß durch eine erhöhte Häufigkeit der ionisierenden Zusammenstöße zwischen N_2 Molekülen und positiven Ionen in der adsorbierten Schicht gedeutet werden. Rein qualitativ folgt dies aus der dichteren Packung der N_2 Moleküle in der adsorbierten Schicht. Aber auch ein quantitativer Gesichtspunkt stützt diese Deutung. Es ist dies der charakteristische Gang der Sekundäremission. Stellt man diese als Funktion der Voltgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken graphisch dar, so ergeben sich Gerade, die nur in der Nähe der Abszissenachse eine geringe Krümmung gegen den Ursprung des Koordinatensystems zeigen. Verlängert man diese Geraden bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Abszissenachse, so bemerkt man, daß sie sich alle in demselben auf der Ab-

szissenachse gelegenen Punkt schneiden, welcher einer Ionengeschwindigkeit von 31 bis 32 V entspricht. Diese Spannung ist aber gerade das Doppelte der Ionisationsspannung des N_2 durch Elektronen. Im Sinne der Überlegungen von G. Joos und H. Kulenkampff wäre dies gerade die minimale Ionisationsspannung der N_2 Moleküle durch positive Ionen. Der etwas asymptotische Verlauf der Geraden gegen die Abszissenachse kann durch einen Durchgriff des Feldes zwischen Netz und Sammelplatte in den Raum zwischen Netz und Folie erklärt werden.

Daß die Verstärkung der Sekundäremission des Netzes nur von der Beschaffenheit der adsorbierten N_2 Schicht abhängt, konnte auch auf anderem Wege bestätigt werden. Es wurde zuerst das Netz entgast und die Sekundäremission berechnet; dann wurde der Druck des N_2 sukzessive erhöht und gleichzeitig der Wert des Verhältnisses $100\ i/I$ gemessen; hierauf wurde der Apparat mit N_2 bis zu einem Drucke von etwa 40 mm Hg gefüllt, nach 25 bzw. 120 Minuten ausgepumpt und sofort darauf die Sekundäremission gemessen. Diese Messungen ergaben ein sukzessives Anwachsen des sekundären Stromes, wobei bei der letzten Messung der für $100\ i/I$ erhaltene Wert nur um wenige Prozent kleiner war als der entsprechende Wert in Kurve 1, Fig. 2. Nach abermaligem Erhitzen bis zur Rotglut verschwindet die erhöhte Sekundäremission wieder und es ergeben sich wieder die der Kurve I, Fig. 2 entsprechenden Werte.

Die durch das Auftreffen positiver K-Ionen ausgelöste Sekundäremission des Platins quantitativ zu berechnen, gestatten die oben mitgeteilten Ergebnisse nicht, da der Meßapparat nicht für diesen Zweck gebaut war. Jedoch ergibt ein Vergleich mit den von E. Badareu (20) mitgeteilten Ergebnissen, der als erster die Sekundäremission des Platins gemessen hat, die durch das Auftreffen positiver Ionen ausgelöst wird, welche von einer mit Al-Phosphat bedeckten Glühanode emittiert werden und deren Geschwindigkeit kleiner als 100 V ist, daß die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte von derselben Größenordnung sind*).

Zusammenfassung.

a) Es wurde die Ionisation von H_2 und N_2 durch positive K-Ionen, die von einem Kunsman-Salz emittiert wurden und deren Voltgeschwindigkeit bis 140 V betrug, mit der Gegenfeldmethode nach Lenard in einem Druckbereich von 0,0003 bis 0,1 mm Hg in H_2 und 0,0003 bis 0,054 mm Hg in N_2 untersucht.

b) Es wurde festgestellt, daß die Größe der Ionisation positiver K-Ionen maximal von der Größenordnung 10^{-2} Proz. ist; daher eignet sich die Gegenfeldmethode nicht für derartige Untersuchungen, da diese Ionisation durch andere viel stärkere sekundäre Erscheinungen überdeckt wird.

c) Durch das Auftreffen positiver K-Ionen auf Platin wird eine Sekundäremission ausgelöst, die schon bei sehr kleinen Geschwindigkeiten der positiven Ionen beginnt. Sie betrug bei 28 V etwa 0,01 Proz. und stieg bei 128 V bis auf 1,2 Proz.

d) Diese Sekundäremission des Platins ist stark erhöht, wenn die Oberfläche des Metalls mit einer adsorbierten Schicht von N_2 Molekülen bedeckt ist; jedoch verschwindet diese Erhöhung sofort, wenn das Metall entgast wird.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Prof. E. Badareu für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre materielle Unterstützung und die im Laufe der Arbeit mir erteilten Ratschläge meinen besten Dank ausspreche.

Literaturangabe.

1) G. Joos u. H. Kulenkampff, Physik. Zeitschr. **25**, 257, 1924.
2) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **25**, 312, 1924; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 3. Reihe, III, 29, 1922.
3) E. v. Bahr u. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 57, 1914.
4) W. J. Pawlow, Proc. Roy. Soc. London (1) **90**, 398, 1914.
5) Fr. Horton and A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (1A) **95**, 333, 1919.
6) John T. Tate, Phys. Rev. **23**, 293, 1924.
7) W. J. Hooper, Journ. Frankl. Inst. **201**, 311, 1926.
8) A. J. Saxton, Phil. Mag. **44**, 809, 1922.
9) R. M. Sutton, Phys. Rev. **33**, 364, 1929.
10) I. W. Jackson, Phys. Rev. **23**, 524, 1926.
11) E. Badareu, Bul. Facult. Stiinţe, Cernăuţi, III, 1, 1929.
12) H. A. Barton, G. P. Harnwell and C. H. Kunsman, Phys. Rev. **27**, 739, 1926.
13) G. Niese, Physik. Zeitschr. **24**, 12, 1923.
14) H. P. Waran, Phil. Mag. **42**, 246, 1921.
15) C. Ramsauer, Physik. Zeitschr. **28**, 858, 1927.
16) K. T. Compton and C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925.
17) A. J. Dempster, Phil. Mag. **3**, 115, 1927.
18) F. M. Durbin, Phys. Rev. **30**, 844, 1927.
19) G. P. Harnwell, Phys. Rev. **31**, 634, 1928.
20) E. Badareu, Physik. Zeitschr. **25**, 137, 1924.

Cernăuţi (Rumänien), Instit. f. exp. Physik der Universität, September 1929.

(Eingegangen 15. September 1929.)

*) Es muß betont werden, daß die Sekundäremission erst von 28 V Ionengeschwindigkeit aufwärts quantitativ verfolgt werden konnte, jedoch qualitativ abwärts bis zu 20 V beobachtet wurde.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

A. Sommerfeld (München), Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik.

Die Herren Ph. Frank und R. v. Mises haben einen allgemeinen erkenntnis-theoretischen Standpunkt eingenommen. Ich werde unsystematischer vorgehen, indem ich einige wenige, noch dazu ziemlich bekannte Dinge aus der tatsächlichen Entwicklung der physikalischen Theorie während der letzten Jahre beleuchte. Über den Erfolg und die Notwendigkeit dieser Entwicklung besteht volle Übereinstimmung zwischen meinen Vorrednern und mir. Dagegen fürchte ich, daß wir in der Bewertung der philosophischen Hintergründe ziemlich weit voneinander abweichen.

1. Angebliche Beschränkung der neuen Theorie auf beobachtbare Größen.

Es ist unverkennbar, daß der große Mach bei der Schaffung der neuen Phase der Quantentheorie Pate gestanden hat. Wenn Heisenberg in seiner ersten quantenmechanischen Arbeit die Abkehr vom Modell, die Beschränkung auf beobachtbare Größen, die Schaffung eines abstrakten Quantenformalismus als Leitmotiv verkündete, so lag das ganz im Sinne der Machschen Philosophie. Und in diesem Falle wirkte, wie Sie alle wissen, die Machsche Philosophie ausnahmsweise befruchtend. Denn die von Heisenberg eingeführten nichtkommutativen Symbole und die daran anschließenden Matrixelemente haben sich (auch außerhalb des Rahmens der eigentlichen Matrixrechnung) als fundamental erwiesen.

Ich sagte, daß die Machsche Philosophie hier ausnahmsweise fruchtbar gewirkt habe. In der Tat glaube ich, daß ihre Wirkung auf die Physik in der Regel die umgekehrte war. Ich brauche nur auf die sogenannte Energetik hinzuweisen, die auf Machschem Boden gewachsen war und sich ebenfalls auf die beobachtbaren, energetisch nachweisbaren Größen beschränken wollte; oder auf Machs Mißtrauen gegen die Atomistik; oder auf die Tatsache, daß ein bedeutender Brünner Physiker, der sich zu enge an die positivistischen Forderungen anschloß, fast vergeblich gearbeitet hat. Glücklicherweise hat Einstein bei dem Ausbau der relativistischen Invarianz gegen die Machsche Auffassung der Naturgesetze gefehlt, wie ihm dieser bekanntlich einwandfrei bezeugt hat. Noch stärker als gegen den Machschen Positivismus sträubt sich mein Gefühl gegen den Jamesschen Pragmatismus. Der Physiker erfindet keine Naturgesetze, sondern er hat dankbar dafür zu sein, daß es ihm vergönnt ist, einen Bruchteil von der großartigen Einheit und Harmonie der Naturgesetze zu entdecken. Die Überzeugung von der mathematischen Ordnung der Natur, die unabhängig von dem forschenden Subjekt und über jeden Konventionalismus erhaben ist, drängt sich bei der Entwicklung der neueren Physik je länger je mehr auf.

Der Fehler der älteren Quantentheorie war nicht die Einführung unbeobachtbarer Größen, sondern zu viel Vertrauen auf die klassische Mechanik. Die Wellenmechanik, welche diesen Fehler so glänzend gut gemacht hat, führt unbeobachtbare Größen in viel weiterem Umfange ein, als die alte Quantentheorie. In der Tat sind wir mit Schrödinger darin einig, daß die unendliche Mannigfaltigkeit der Funktionswerte des Feldes der Materiewellen nicht direkt beobachtbar ist und daß nur gewisse Größen, die sich quadratisch aus der ψ-Funktion berechnen, physikalische Bedeutung haben.

Auf die Gefahr hin, allzu Bekanntes zu wiederholen, weise ich auf die Analogie mit dem elektromagnetischen Felde hin. Auch hier sind die Feldgrößen selbst unbeobachtbar. Nur die quadratischen Größen des Energie- und Impulstensors, insbesondere das Produkt aus Feldstärke mal Divergenz des Feldes, welches ja die ponderomotorische Kraft definiert, lassen sich physikalisch deuten und beobachten. Aber die einfachen mathematischen Gesetze, die Differentialgleichungen Maxwells oder die Wellengleichungen Schrödingers, gelten nicht für diese quadratischen Größen, sondern für die linearen Feldgrößen resp. die ihnen analoge ψ-Funktion. Diese sind die unentbehrlichen, meta-physikalischen Elemente der Theorie. Sie ausschalten zu wollen, wäre in hohem Grade unphysikalisch und unökonomisch.

2. Die Rolle des Atommodelles in der Wellenmechanik, das Elektron als Korpuskel.

Man hat in den Anfängen der Wellenmechanik einen Parallelismus konstruieren wollen zwischen den Maxwellschen Äthermodellen und den Maxwellschen Gleichungen einerseits, dem

Bohrschen Atommodell und der Schrödinger-Gleichung andererseits. So wie die bizarren Äthermodelle mit ihren Zahnrädern und Kreiseln überflüssig geworden und im Sinne von Hertz restlos durch die Maxwellschen Gleichungen ersetzt sind, so sollte auch das Planetenmodell verdrängt werden durch die Schrödinger-Gleichung. Aber dieser Vergleich ist irrig. Wir können die Äthermodelle aus der Maxwellschen Theorie herausschneiden, ohne die Gleichungen zu beschädigen. Wollte man aber das Atommodell aus der Schrödinger-Gleichung entfernen, so würde sie inhaltlos werden. Das Atommodell steckt, wie oft hervorgehoben, in der Hamiltonschen Funktion, die die Wellengleichung bestimmt, insbesondere in der in die Wellengleichung eingehenden potentiellen Energie und ist ein integrierender Bestandteil der Wellengleichung.

Die potentielle Energie ist Funktion der Koordinaten von Kern und Elektronen. Beide sind dabei als Korpuskeln gedacht. L. de Broglie plante ursprünglich, das Elektron als singuläre Stelle eines Wellenzuges zu konstruieren. Aber die eigentliche Definition des Wellenzuges mittels der Wellengleichung setzt bereits das Elektron als punktförmige Korpuskel voraus. Der entscheidende Fortschritt von Schrödinger über de Broglie hinaus bestand gerade darin, daß jede Singularität des Wellenbildes verboten wurde. Die eindeutige Definition der Wellenfunktion steht und fällt mit der Forderung der Stetigkeit und Eindeutigkeit des ψ-Feldes. Man ist sich wohl heute allgemein darüber einig, daß die stetige ψ-Funktion ein Maß für die Wahrscheinlichkeit bedeutet, das (als Korpuskel gedachte) Elektron an der gerade betrachteten Stelle des q-Raumes anzutreffen.

Weder das Planetenmodell ist durch die neue Mechanik abgeschafft, noch das punktförmige (positive oder negative) Elektron. Nur die mathematische Methode ihrer Behandlung ist geändert.

3. Die Quantenbedingungen, aber nicht die Quanten werden überflüssig.

Ein erster Erfolg der neuen Methode besteht, wie Sie wissen, darin, daß das besondere Axiom der ganzzahligen Quantenregeln überflüssig wird. Dieses Axiom wird ersetzt durch die einfache Eindeutigkeits- und Stetigkeitsforderung für die ψ-Funktion einschließlich ihrer Grenzwerte. Der Wegfall eines besonderen Axioms bedeutet stets eine Vereinheitlichung und zugleich eine Vereinfachung der Theorie, auch wenn dadurch der mathematische Apparat der Theorie beschwert werden sollte. Übrigens ist die Beschwerung im Falle der Wellenmechanik nicht groß. Probleme, die sich früher in elementarer Form durch Separation behandeln ließen, lassen sich auch wellenmechanisch separieren, und zwar Schritt für Schritt parallel zu dem Integrationsverfahren der älteren Theorie. Probleme, die früher Störungsrechnung erforderten, müssen auch jetzt durch ein Störungsverfahren approximiert werden, das, verglichen mit der astronomischen Störungsrechnung der alten Theorie, eher einfacher als komplizierter ist.

Die Hauptsache ist aber nicht die Frage nach der Einfachheit, sondern die nach der Richtigkeit. Die alten Quantenregeln trafen nur in Sonderfällen das Richtige, beim Kepler-Problem, beim Stark-Effekt erster Ordnung usw. Ihr wellenmechanischer Ersatz dagegen liefert unter allen Umständen zuverlässige Resultate. Dabei lehrt die schöne Methode von Wentzel und Brillouin daß die alte Quantenregel $\int p\,dq = nh$ von selbst als erste Näherung eines etwas kühnen Approximationsverfahrens aus der neuen Theorie, nämlich aus der Eindeutigkeitsforderung für die ψ-Funktion, herausspringt. Ich darf vielleicht bei dieser Gelegenheit einschalten, daß die Verschärfung dieses Approximationsverfahrens, die ich in meinem wellenmechanischen Ergänzungsbande angegeben habe, bei näherem Zusehen auf einem Zirkelschlusse beruht, worauf ich von Herrn Bartels in Magdeburg freundlichst aufmerksam gemacht worden bin. Man muß, um die dortigen Schlüsse aufrecht halten zu können, nicht nur die Form der Eigenfunktionen, sondern auch die Eigenwerte selbst als bekannt ansehen.

Auch in Hinsicht auf die Allgemeingültigkeit ist die Wellenmechanik der alten Theorie überlegen. Die alten Quantenregeln ließen sich überhaupt nur für separierbare Probleme formulieren oder mittels Störungsrechnung für Probleme, die schrittweise der Separierung näher gebracht werden können. Dagegen ist die Forderung der eindeutigen und stetigen Wellenfunktion begrifflich unabhängig von dem analytischen Charakter des Problems.

Statt Quantenzahlen kann man mit Schrödinger „Nummer der Eigenwerte" oder „Index der Eigenfunktionen" sagen. Dabei ist daran zu erinnern, daß die neue Theorie ebenso wie die alte gerade soviel Indizes (Quantenzahlen) liefert als das Problem Freiheitsgrade hat und daß in den separierbaren Fällen ihre Zuordnung zu den Koordinaten, den radialen, azimutalen, parabolischen usw., dieselbe bleibt wie früher.

Wenn somit das Postulat der Quantenregeln hinfällig ist und sogar der Name der Quantenzahlen vermieden werden kann, sind dann die Quanten überhaupt aus der neuen Theorie verschwunden? Sicherlich nein! Schon der erste Ansatz von de Broglie, der bei konservativen

Systemen die Schwingungszahl ν aus der Beziehung $h\nu = E$ definiert, enthält die Quanten, und zwar in der ursprünglichen Planckschen Form. Dasselbe gilt von der allgemeineren Operationsregel, nach der man, auch bei nichtkonservativen Systemen, die Differentialquotienten der Wirkungsfunktion zu ersetzen hat durch Differentialoperationen mal $h/2\pi i$.

4. Struktur der Matrixelemente, erweiterte Form der Kausalität.

So wie die Quantenregeln wird auch das Korrespondenzprinzip in der neuen Theorie überflüssig; so wie jene wird dieses verschärft und berichtigt. Das Korrespondenzprinzip diente u. a. dazu, die Auswahlregeln, die den Übergang zwischen den Quantenzuständen regulieren, verständlich zu machen. Diese Regeln folgen jetzt aus der formelmäßigen Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die sog. Matrixelemente der Koordinaten.

Bekanntlich verdankt man die Einführung dieser Elemente der Heisenberg-Born-Jordanschen Theorie. Schrödinger suchte sie der Wellenmechanik anzupassen, indem er sie als Momente der elektrischen Ladungsdichte erklärte. Sie sind aber nicht Größen, die den einzelnen Zustand des Systems charakterisieren, sondern den Übergang aus einem Anfangszustand in einen Endzustand. Es handelt sich also nicht um Dichte oder Moment eines Zustandes, sondern um etwas wie die kombinierte Dichte, das kombinierte Moment zweier Zustände. Schrödinger machte anfangs, um diesen kombinierten Größen eine mehr als formale Bedeutung zu geben, die etwas künstliche Annahme, daß beide Zustände koexistieren sollten. Demgegenüber scheint es sachgemäßer, die Matrixelemente rein formal als die beste zur Zeit verfügbare Formulierung des Strahlungsvorganges in die Wellenmechanik zu übernehmen. Wir werden sogleich auf die tiefere Bedeutung ihrer Struktur zurückkommen.

Zunächst zeigt die Ausrechnung der Matrixelemente, daß die Auswahlregeln mathematisch gleichbedeutend sind mit den bekannten Orthogonalitätseigenschaften der betr. Eigenfunktionen. Sie zeigen aber weiter, nach einem Ansatz von Rubinowicz, daß die Auswahlregeln nur eine erste Näherung darstellen, daß sie nämlich unter Umständen das Auftreten sog. verbotener Linien erklären. Letztere ergeben sich zwar nicht als Dipol- aber als Quadrupolstrahlung. Ebenso ergibt sich die Polarisation und die Intensität der Spektrallinien aus dem gleichen mathematischen Ansatz.

Die Matrixelemente bestimmen sich aus dem Produkt der Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 des Anfangs- und Endzustandes. Beide Zustände gehen gleichberechtigt in sie ein.

Die Kausalität des 18. Jahrhunderts, die aus der Alleinherrschaft der klassischen Mechanik erwachsen war, bestimmte durch Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit den Ablauf der Erscheinungen. Heisenberg betont, daß Anfangslage und Anfangsimpuls nicht gleichzeitig gegeben werden können. Ich möchte daneben hervorheben, daß die Quantenfragen, die uns hier interessieren, so gestellt sind, daß sie die Beziehung zwischen zwei Zuständen betreffen. Die Kausalität des 20. Jahrhunderts darf sich nicht auf den Anfangszustand beschränken, sondern muß den Endzustand als mitbestimmendes Moment in Rechnung setzen. Die Quantenphysik schafft sich so eine neue Form der Kausalität, welche von der mechanischen Zwangsläufigkeit verschieden ist und der Vielheit der Quantenübergänge Rechnung trägt. Die Frage ist nicht mehr: „Gegeben der Anfangszustand in allen Details. Welches ist der Folgezustand?" Zu dieser Fragestellung reicht die Genauigkeit der Kenntnis des Anfangszustandes gar nicht aus. Sondern die Frage ist: „Gegeben gewisse Kennzeichen des Anfangszustandes, z. B. seine Energie oder seine Quantenzahlen, und gegeben eine allgemeine Kenntnis der möglichen Endzustände. Welches ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus jenem Anfangszustand in einen dieser Endzustände". Der Folgezustand ist somit nicht zwangläufig, sondern nur konditionell bestimmt, auf Grund einer gewissen Voraussicht der zulässigen Möglichkeiten. Ob man dabei überhaupt noch von Kausalität sprechen soll, kann man bezweifeln. Man könnte auch Finalität sagen, da ja die Natur des Endzustandes wesentlich in die mathematische Formulierung des Geschehens eingeht. Um aber die Idee der Zweckmäßigkeit, welche mit dem Worte Finalität vielfach verknüpft wird, auszuschließen, wollen wir lieber von einer bedingten oder erweiterten Form der Kausalität sprechen, bedingt durch die quantenmäßige Vielfachheit der möglichen Endzustände, erweitert durch die Voraussicht dieser Endzustände und ihrer Eigenfunktionen. Diese Form der Kausalität ist den Bedürfnissen des physikalischen Experimentes, wie wir noch an Beispielen sehen werden, aufs beste angepaßt. Ich glaube auch, daß wir auf diesem Wege den Bedürfnissen der Biologie entgegenkommen, welche mit dem reinen Mechanismus nicht auszukommen scheint und der Wahrscheinlichkeit mehr Raum lassen muß, als es die klassische Physik tat.

Übrigens spiegelt schon das Grundgesetz der Spektroskopie, das Kombinationsprinzip, die Struktur der Matrixelemente wieder. Auch die

Frequenz der Ausstrahlung bestimmt sich ja aus Anfangs- und Endzustand zugleich, nämlich als Differenz der beiden Energie- oder Eigenwerte. Die Gleichheit von Emissions- und Absorptionslinien wird hiernach viel merkwürdiger als sie es in der alten Mechanik war, wo man annehmen konnte, daß sich das Atom bei Emission und Absorption in demselben Zustande befinde. Jetzt müssen wir auch in dieser Gleichheit einen Hinweis auf die Verknüpfung von Anfangs- und Endzustand im Naturgeschehen sehen, also einen Hinweis auf die erweiterte Kausalität der Quantenphysik.

5. Einschaltung über den Photoeffekt am Atom.

Ich möchte hier ein Wort einschalten über den Photoeffekt am einzelnen Atom. Dieser läßt sich bei kurzwelligen Licht, d. h. bei Röntgenstrahlen, z. B. mittels der Wilson-Kammer, beobachten. Man erhält dabei ein Verteilungsgesetz für die Photoelektronen, welches zeigt, daß die Photoelektronen von dem elektrischen Vektor der Röntgenstrahlung in Freiheit gesetzt werden. In erster Näherung ergibt sich eine um diesen Vektor symmetrische Verteilungskurve. In zweiter Näherung, d. h. bei härterer Strahlung, eilt die Verteilungskurve im Sinne des Lichtdrucks vor. Die Voreilung ist nach den neuesten Messungen (Auger, Williams, Nuttall und Barlow) größer als die elementare Betrachtung des Lichtdrucks erwarten läßt.

Wentzel hat das Problem der Photoemission am Wasserstoffatom wellenmechanisch behandelt. Durch das auffallende Röntgenlicht wird das Elektron des Wasserstoffatoms mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu dem Energieniveau $h\nu$ des auffallenden Lichtes emporgehoben und als Photoelektron emittiert. Die Emissionsrichtung ist natürlich nur statistisch bestimmt. Wentzel erhält in erster Näherung für die Häufigkeit der Emissionsrichtungen das $\cos^2\vartheta$-Gesetz. Ich habe in meinem „Wellenmechanischen Ergänzungsbande" die Rechnung weiter geführt und die Voreilung bestimmt. Gegenüber der nach dem Strahlungsdruck erwarteten Voreilung erhielt ich den Faktor 9/5, welcher gut mit den genannten Messungen übereinzustimmen schien. Ich habe mich aber inzwischen überzeugt, daß die dortige Rechnung aus verschiedenen Gründen fehlerhaft war. Die genaue Rechnung, die in der englischen Übersetzung meines Ergänzungsbandes mitgeteilt ist, ergibt den Faktor 2 statt 9/5. Dies gilt für den Wasserstoffgrundzustand oder allgemeiner für die K-Schale der Atome; für die L-Schale ändern sich die Verhältnisse, nicht nur bezüglich der Voreilung, sondern auch bezüglich des $\cos^2\vartheta$-Gesetzes.

Was uns hier an diesem Spezialproblem interessiert, ist einmal der allgemeine statistische Charakter der wellenmechanischen Methode. Dieser deckt sich vollkommen mit dem statistischen Charakter der betr. Experimente. Sodann interessiert uns der unerwartete Zahlenwert für die Voreilung. Es scheint, daß die Wellenmechanik von der Statistik des Elektrons im Atominnern mehr weiß, als wir ihr zutrauen möchten. Daß das Photoelektron durchschnittlich mehr Vorwärtsimpuls mitbringt, als wir elektromagnetisch erwarten, heißt doch wohl, daß die auffallende Lichtwelle stärker auf ein Elektron wirkt, wenn es sich im Sinne des Lichtstrahls bewegt, als wenn es rückläufig ist.

6. Bemerkungen über die Natur des Elektrons.

In die Schrödingersche Wellengleichung geht das einzelne Elektron als punktförmige Korpuskel von sphärischer Symmetrie ein. Nach Uhlenbeck und Goudsmit muß man aber um den spektroskopischen Gesetzen zu genügen, dem Elektron axiale Symmetrie, nämlich Drall und magnetisches Moment zuschreiben. Demgegenüber zeigt Dirac, daß Drall und Magnetismus automatisch sich einstellen, wenn in geeigneter Weise für die relativistische Invarianz gesorgt wird. Man wird also statt vom Spinelektron oder vom Magnetelektron richtiger vom relativistischen Elektron sprechen. Auch meine alte Feinstrukturformel ist, nach ihrer ursprünglichen Ableitung aus der klassischen Theorie und ihrer neuesten Ableitung aus der Diracschen Theorie, eine relativistische Formel. Bei der geometrischen Handhabung des Vektorgerüstes dagegen wird man, sofern man nicht auf seine eigentliche analytische Grundlage, d. h. auf die Diracsche Theorie zurückgehen will, bequemer Weise auch weiterhin mit Drall und Magneton operieren dürfen.

Bekanntlich hat Eddington aus der Diracschen Theorie in Verbindung mit dem Pauli-Verbot die kühne Folgerung gezogen, daß die Feinstrukturkonstante $\alpha = 2\pi e^2/hc$ den Wert 1/136 haben sollte. Zweifellos ist die Schlußweise von Eddington nicht bindend. Wenn ich trotzdem in dem kürzlich erschienenen Planck-Heft der Naturwissenschaften für die Eddingtonsche Vermutung eintrat, so geschah dies unter dem Eindruck der Chicagoer Messungen von Compton und Bearden (Photographie des $K\alpha$-Dubletts von Cu an einem künstlichen Gitter in erster bis siebenter Ordnung mit erstaunlicher Schärfe der Linien). Während meines Aufenthalts in Amerika wurde von den Autoren als vorläufiges Ergebnis dieser Messungen mitgeteilt, daß sich aus ihnen die reziproke Feinstrukturkonstante

zu 135,9 errechne, also in bester Übereinstimmung mit Eddington. Inzwischen aber ist die endgültige Publikation von Herrn Bearden in den Proceedings der Nat. Academy erschienen. Sie liefert auf Grund einer verbesserten Kalibrierung der Maßstäbe für die genannte Größe statt 135,9 den Wert 136,6. Dieser Wert bedeutet sicherlich keine Bestätigung von Eddingtons These. Ich möchte daher die gegenwärtige Gelegenheit benutzen, um meine Schlußbemerkungen in dem Artikel des Planck-Heftes zurückzunehmen. Ich möchte ferner hinzufügen, daß der von Bearden mitgeteilte neueste Wert von e rund $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ beträgt. Neue Messungen von e/m, über die Herr Kirchner berichten wird, gewinnen im Zusammenhang mit diesem Wert von e und im Zusammenhange mit dem Wert der Rydberg-Frequenz ein aktuelles Interesse.

7. Monismus oder Dualismus.

Das größte physikalische Ereignis der letzten Jahre ist zweifellos der Nachweis von der Beugung der Elektronen. Die ersten und wichtigsten Versuche verdanken wir Davisson und Germer, die schönsten Kikuchi. Durch diese Versuche ist nicht nur die kühne These von der de Broglieschen Wellenlänge bewiesen, sondern die ganze Methode der Wellenmechanik hat experimentelle Realität gewonnen. Wir betonen besonders einen Punkt: Trotzdem bei derartigen Beugungsversuchen der Anfangszustand für alle Elektronen nach Ort und Geschwindigkeit im wesentlichen derselbe ist, geht ein Teil derselben unabgelenkt durch das Kristallgitter hindurch, ein anderer Teil wird in das erste Beugungsmaximum, ein anderer in das zweite usw. geworfen.

Ist das nun der gefürchtete Indeterminismus in der Physik? Als Fraunhofer die wundervolle Regelmäßigkeit seiner Beugungsbilder studierte, hatte er nicht den Eindruck des Indeterminismus. Als Rowland die Fraunhoferschen Beugungsgitter vervollkommnete, war er der vollen Bestimmtheit der Lichtwege und der Wellenlängen gewiß. Ebenso sind die Lauebilder ein Muster von Gesetzmäßigkeit und die Kikuchischen Bilder der Elektronenbeugung am Glimmer haben genau den gleichen Typus. Indeterminismus herrscht hier nur bezüglich des Ortes von Lichtquant oder Elektron, nicht bezüglich des physikalischen Geschehens. Die tatsächlichen Ergebnisse der Beugungsversuche werden durch die statistische Methode der Wellenmechanik ebenso vollkommen gedeckt wie die Tatsachen des lichtelektrischen Effekts oder wie die der Atomstruktur. Zu einer pessimistischen Resignation, wie sie der bedeutende amerikanische Physiker Bridgman in einem viel gelesenen Artikel vertritt, scheint mir kein Grund vorzuliegen.

Wir betonten eingangs, daß wir die korpuskulare Natur des Elektrons im Ansatz der Wellengleichung nicht entbehren können. Wir sehen jetzt aus den Beugungsversuchen, daß wir die Wellennatur des Elektrons nötig haben, nicht nur im Atom, sondern auch im Kathodenstrahl. Wir verstehen damit zugleich den Widerspruch, der die Optik verzerrt hat. Wir wissen, daß das Licht sich in Wellen ausbreitet; aber wir können die Korpuskel des Lichts, das Lichtquant, nicht entbehren, wenn wir uns z. B. vom Compton-Effekt oder vom Raman-Effekt eine kausale Vorstellung machen wollen. Das Elektron läßt sich in der Elektronenwelle ebensowenig lokalisieren, wie das Lichtquant in der Lichtwelle. Heisenberg gibt uns in seiner Unbestimmtheitsrelation den allgemeinen Grund dafür an und stellt diese Tatsache in einen allgemeinen Rahmen. Wir haben keinen Grund, die Korpuskelvorstellung beim Elektron oder die Wellenvorstellung beim Licht als die wahre Natur desselben zu erklären. Welle und Korpuskel sind koordiniert. Um die Ausbreitung der Korpuskeln zu verfolgen, brauchen wir die Welle, um den Energieumsatz der Welle zu verstehen, brauchen wir die Korpuskeln.

Das sind die beiden komplementären oder reziproken Beschreibungen der Naturerscheinungen, von denen Bohr gesprochen hat, die wellentheoretisch-unkausale und die korpuskularkausale. Die Welle ist in Raum und Zeit wohldefiniert, die Korpuskel, obzwar zunächst punktförmig gedacht, läßt sich nicht oder nicht vollständig raum-zeitlich lokalisieren. Bei der Welle operieren wir mit den statistischen Feldvorstellungen, bei der Korpuskel mit den kausalen Stoßgesetzen, d. h. mit der Erhaltung von Energie und Impuls.

Wird sich dieser Dualismus heben lassen? Es sieht nicht so aus, als ob dies in der physikalischen Arena möglich sein wird. Eher vielleicht durch eine Art philosophischer Synthese. Wir erinnern uns an die Monaden von Leibniz, die eine Zwitternatur haben sollten, teils geistig, teils körperlich. Der schöne Aufsatz Bohrs im letzten Planck-Heft der Naturwissenschaften deutet physiologische und psychologische Dinge an, die in dieselbe Richtung zielen.

Weder der materialistische noch der spiritualistische Monismus hat bisher die Zwitternatur des organischen Daseins in Leib und Seele befriedigend gelöst. Jetzt sehen wir einen ähnlichen Dualismus in den Grundlagen der Physik auftreten. Gewiß sollen wir uns nicht leichten Herzens damit zufrieden geben. Wenn aber in der Physik wirklich beide Arten der Betrachtung sich

als unentbehrlich erweisen sollten, so könnte dies vielleicht auch auf die unendlich viel schwierigeren, unendlich vorsichtig anzufassenden, aber nicht aus der Welt zu schaffenden Fragen des Zusammenwirkens von Seele und Leib ein halbes Licht werfen. Aber glücklicherweise gibt es für unsere Generation noch genug auf dem solideren Boden der realen Physik zu tun.

W. I. Romanoff (Moskau), Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. Der Vortrag wurde aus äußeren Gründen nicht gehalten.

Die Attraktionserscheinungen des Quecksilbers, die experimentell von Hagen[1]) und E. Metelkina[2]) studiert waren, waren theoretisch von T. Schimizu und K. Umeda[3]) untersucht worden.

Die letzten Forscher, wie auch E. Metelkina, haben, bei nicht sehr hohem Vakuum im ersten Stadium des Klebens, die in der Kapillare des Mc Leodschen Manometers gebliebene Luft in eine kleine Blase verdichtet gefunden, die leicht mit Hilfe einer Lupe, oder gar mit bloßem Auge beobachtet werden kann.

Vor dem Moment des Abreißens des Quecksilbers in der Kapillare vergrößert sich das Volumen der Blase ein wenig.

Dieses Stadium der Attraktion haben T. Schimizu und K. Umeda als Pseudoattraktion bezeichnet, zum Unterschied von der wirklichen Attraktion des Quecksilbers mit dem Glase bei Abwesenheit der Blase.

Eine genaue Beobachtung dieser Erscheinung zeigte bei genügend hohem Vakuum das Verschwinden dieser Blase und das Beginnen jenes Stadiums, das der wirklichen Attraktion des Quecksilbers entspricht. Jedenfalls gelang es nicht mehr, diese Blase bei Beobachtungen mit einer Lupe zu entdecken (stärkere Vergrößerungen waren nicht angewandt worden).

Die Pseudoattraktionstheorie, aufgestellt von T. Schimizu und K. Umeda, entspringt aus der Vorstellung über das Gleichgewicht zwischen dem Luftdrucke in der Blase und den Kohäsionskräften des Quecksilbers entlang dem Berührungsrande des Quecksilbers mit den Kapillarwänden.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Vorstellungen über den Mechanismus der Kohäsion des Quecksilbers mit den Wänden der Röhre entwickelt, die es ermöglichen, sich mit dieser Frage zu beschäftigen für den Fall des Eintritts einer wirklichen Attraktion, in welchem die Bildung der Gasblase ausbleibt. Anfangs ist diese Attraktion immerhin nicht stark, da eine sehr dünne, wenn auch unbemerkbare Gasschicht eine hinreichend feste Kohäsion zwischen Quecksilber und Glas verhindert.

Bei fortschreitender Erhöhung des Vakuums wird die Restschicht des Gases immer dünner, entsprechend verstärkt sich die Kohäsion, wobei die hängende Quecksilbersäule immer länger wird.

Über den Mechanismus dieser Erscheinung kann man folgende Voraussetzungen machen:

Im Laufe des Gasauspumpens befreit sich die Oberfläche des Quecksilbers und des Glases vom adsorbierten Gase, wobei die dichte Schicht dieses Gases, welche bei Atmosphärendruck die Oberfläche aller Körper bedeckt, mit der Verdünnung des Gases allmählich in das Vakuum sich verflüchtigt. Bei hohem Vakuum vermindert sich also die Menge des durch die Oberfläche adsorbierten Gases. Bei inverser Komprimierung des Gases mit Hilfe des Mc Leodschen Manometers entsteht umgekehrt die Gasadsorption sowohl durch das Quecksilber als auch durch die Glaswände des Kapillarrohres, auf deren Oberflächen das Gas sich verdichtet.

Die Attraktion zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases (oder zwischen den auf ihren Oberflächen verdichteten Gasschichten) kann nur dann zustande kommen, wenn die Entfernung zwischen ihnen von derselben Größenordnung wie der Radius der Wirkungssphäre ist, d. h. oder wenn das Restgas eine Schicht bildet, deren Dicke bei dem Drucke des komprimierten Gases nicht größer als der Radius der Wirkungssphäre ist.

Diese Attraktionskräfte sind elektrische Kräfte die zwischen den entgegengesetzt geladenen Molekularteilen des Quecksilbers und des Gases wirken. Ihr Potential φ kann bekanntlich durch die Formel

$$\varphi = -\frac{a}{r^n} + \frac{b}{r^m} \qquad (1)$$

ausgedrückt werden, wo a und b Molekularkonstanten und r die Entfernung zwischen den Ionen darstellt. Für n kann man 1 setzen und für $m = 9$.

Da wir nur die Abreißkräfte messen, können wir das zweite Glied der Formel (I) weglassen, und einfach mit dem Coulombschen Gesetz rechnen.

Wir nehmen weiter an, daß der $m$te Teil des Gases durch die Oberflächen des Quecksilbers

1) C. Hagen, Physik. Zeitschr. **27**, 47, 1926.
2) E. Metelkina, Journ. d. angew. Phys. **5**, 51, 1928 (russisch).
3) T. Schimizu u. K. Umeda, Jap. Journ. of Phys. IV, 55, 1926—27.

und des Glases adsorbiert wird, und der $1-m$te im Gaszustande zwischen Glas und Quecksilber sich befindet.

Außerdem nehmen wir an, daß wir hier den Zustand des beweglichen Gleichgewichts haben, wobei ein Teil der adsorbierten Molekeln in die Gasschicht übergeht und die Molekeln aus der Gasschicht wieder teilweise auf der Oberfläche des Quecksilbers und des Glases adsorbiert werden.

Wenn die Quantität des Gases so gering ist, daß ihr adsorbierter Teil die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases nicht mit einer monomolekularen Schicht bedeckt, dann haben wir die Attraktion:

1. zwischen den reinen Oberflächen des Glases und des Quecksilbers,

2. zwischen der reinen Oberfläche des Glases oder des Quecksilbers und der monomolekularen Schicht auf der gegenübergelegenen Oberfläche, und endlich

3. zwischen den monomolekularen Gasschichten.

Diesen Fall wollen wir jetzt betrachten.

Stellen wir uns vor, daß die Molekeln des adsorbierten Gases durch die Attraktionskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilen der Gas- oder Quecksilbermolekeln und Gasmolekeln festgehalten werden, wobei es auf der Oberfläche des Glases und des Quecksilbers Stellen gibt, die einerseits mit Gas bedeckt, andererseits frei von ihm sind.

Wenn es zwischen dem Quecksilber und Glase gar kein Gas geben würde, so könnten ihre Oberflächen sich einander nähern auf eine Distanz, die wir durch r_0 bezeichnen wollen. Bei Anwesenheit des Gases wollen wir den mittleren Abstand zwischen den Oberflächen durch r bezeichnen, wo $r = r_0 + r_1$ und r_1 jenen Abstand vorstellt, auf den sich im Durchschnitt bei der Anwesenheit des nichtadsorbierten Gases die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases voneinander trennen. Diesen Prozeß können wir uns folgendermaßen vorstellen.

Auf der Oberfläche des Quecksilbers und des Glases befinden sich einzelne Punkte und Stellen, die mit Molekeln des Gases bedeckt sind. Infolge des dynamischen Zustandes des Gases werden sich ein und dieselben Stellen entweder bedecken mit Gas oder sich von ihm befreien.

Infolgedessen können die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases sich entweder nähern bis zu einer Entfernung von r_0, oder sich in einigen Augenblicken voneinander entfernen auf eine Distanz $r_0 + d$, wo d jene Distanz darstellt, die von der Menge des nicht absorbierten Gases und seiner Temperatur abhängt. Die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases werden somit eine größere oder kleinere Zeit sich voneinander in den Entfernungen entweder r_0 oder $r_0 + d$ befinden, was in jeder Zeit von der Menge des nicht absorbierten Gases abhängt. Diesen Zustand können wir als gleichwertig mit dem Falle ansehen, daß die Oberflächen des Glases und des Quecksilbers sich auf einen durchschnittlichen Abstand von $r_0 + r_1$ voneinander befinden.

Der Abstand r_1 muß der Menge des nichtadsorbierten Gases proportional sein, infolgedessen kann er durch die Formel

$$r_1 = \alpha (1 - m) \frac{W}{S} \qquad (2)$$

ausgedrückt werden, wo α der Proportionalitätskoeffizient, W das Volumen der Gasmolekeln, die durch das Mc Leodsche Manometer komprimiert sind, und S die Attraktionsfläche zwischen dem Quecksilber und dem Glase darstellen.

Folglich:

$$r = r_0 + \alpha (1 - m) \frac{W}{S}. \qquad (3)$$

Wir wollen zunächst die Attraktionskraft zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases bestimmen, für den Fall, daß auf ihnen kein adsorbiertes Gas sich befindet.

Diese Attraktionskraft ist offenbar den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases, die von dem adsorbierten Gas frei sind, proportional. Wenn wir durch S die ganze aktive Oberfläche der Kapillarröhre, auf der die Attraktion stattfindet, durch S_1 und S_2 den Flächeninhalt der Stellen, die auf dem Glase und dem Quecksilber mit Gas bedeckt sind, darstellen, so werden $S - S_1$ und $S - S_2$ die vom adsorbierten Gase freien Oberflächen sein. Auf den Quadratzentimeter der Schnittfläche der Kapillarröhre bezogen, werden die Größen der freien Oberflächen $\frac{S - S_1}{S_0}$ und $\frac{S - S_2}{S_0}$ sein, wo S_0 die Schnittfläche der Kapillaren ist.

Die Größe der Attraktion A muß dem Produkt $\frac{S - S_1}{S_0} \cdot \frac{S - S_2}{S_0}$ proportional und dem Quadrat der Entfernung r^2 umgekehrt proportional sein. So erhalten wir

$$A = a_1 \frac{\frac{S - S_1}{S_0} \cdot \frac{S - S_2}{S_0}}{\left[r_0 + \alpha (1 - m) \frac{W}{S} \right]^2}, \qquad (4)$$

wo a_1 den Proportionalitätskoeffizienten bedeutet.

Die Wechselwirkung zwischen den Oberflächen, die mit dem Gase bedeckt und von ihm frei sind, bezogen auf ein Quadratzentimeter

der Schnittfläche der Kapillarröhre, wird analog durch das Glied B dargestellt:

$$B = b_1\left[\frac{S_1}{S_0}\cdot\frac{S-S_2}{S_0}+\frac{S_2}{S_0}\cdot\frac{S-S_1}{S_0}\right], \quad (5)$$

wo b_1 die Funktion des Abstandes zwischen der mit monomolekularer Gasschicht bedeckten Fläche und der reinen Fläche ist, welche von den Materialkonstanten abhängig ist.

Endlich wird die Wirkung zwischen den mit Gas bedeckten Oberflächen, analog durch das Glied C dargestellt

$$C = c_1\frac{S_1}{S_0}\cdot\frac{S_2}{S_0}, \quad (6)$$

wo c_1 analog b_1 und vom Abstande zwischen den mit monomolekularer Gasschicht bedeckten Flächen abhängig ist.

Da wir aber den Fall betrachten, in dem die Menge des Gases so gering ist, daß sie nicht imstande ist die Oberflächen des Quecksilbers und Glases gänzlich mit monomolekularer Schicht zu bedecken, so können wir annehmen, daß bis zur vollständigen Bedeckung der beiden Oberflächen mit monomolekularer Schicht die Koeffizienten b_1 und c_1 konstante Größe behalten, d. h., daß der Abstand zwischen den Oberflächen an diesen Stellen konstant ist. In entgegengesetztem Falle hätten wir eine Anhäufung von Molekeln in einer Stelle und ihre Abwesenheit an anderen.

Das Gewicht der Quecksilbersäule von der Höhe h wird durch die drei Kräfte A, B und C kompensiert.

$$h\,d\,g = A + B + C. \quad (7)$$

Diese Gleichung können wir umformen, wenn wir berücksichtigen, daß das Volumen W der Gasmolekeln durch die Zahl der Molekeln in ein cm³ $N_0 = 2{,}77\cdot 10^{-19}$ bei Normaldruck und 0° C durch den Durchmesser σ der Molekel (für die Luft $\sigma = 3{,}1\cdot 10^{-8}$ cm) durch den Gasdruck p und die Temperatur t folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$W = \frac{N_0\sigma^3 p\,V}{(1+\alpha t)p_0},$$

oder wenn wir $N_0/1+\alpha t$ durch N bezeichnen

$$W = \frac{N\sigma^3 p\,V}{p_0}.$$

Die Oberflächen S_1 und S_2 können durch das Volumen der Molekeln W dargestellt werden, indem wir beachten, daß $S_1 + S_2$ die Oberfläche, die das Gas mit einer monomolekularen Schicht von der Höhe σ und dem Volumen mW bedeckt, darstellt.

In der Tat

$$S_1 + S_2 = m\frac{W}{\sigma} = m\frac{N\sigma^2}{p_0}p\,v. \quad (8)$$

Wenn k der Verteilungskoeffizient des Gases zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases ist, d. h.

$$S_1 = k(S_1+S_2) \text{ und } S_2 = (1-k)(S_1+S_2) \text{ dann ist: } S_1 = km\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot p v;\ S_2 = (1-k)m\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot p v \quad (9)$$

und die Gleichung (7) bekommt auf Grund der Formeln (4), (5), (6), (8) und (9) die Gestalt

$$h\,d\,g = -m^2 k(1-k)\left(\frac{N\sigma^2}{p_0}\right)^2\cdot\left(\frac{p v}{S_0}\right)^2(2b_1 - c_1)$$

$$+\frac{S}{S_0}m\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{p v}{S_0}\cdot b_1 + a_1\frac{\left(\frac{S}{S_0}\right)^2\frac{S}{S_0}\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{p v}{S_0}+m^2k(1-k)\frac{N\sigma^2}{p_0}\left(\frac{p v}{S_0}\right)^2}{\left[S_0+\alpha(1-m)\sigma\frac{S_0}{S}\cdot\frac{N_0\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{p v}{S_0}\right]^2}.$$

Wenn wir folgende Abkürzungen einführen

$$\frac{p v}{S_0} = x;\ \frac{N\sigma^2}{p_0} = \varrho;\ \varrho x = y;$$

$$\frac{2b_1 - c_1}{d\,g} = b;\ \frac{b_1}{d\,g} = a;\ \frac{a_1}{d\,g} = c$$

und $k = 1/2$ annehmen (was bedeutet, daß das Gas gleichmäßig zwischen dem Glase und dem Quecksilber sich verteilt, was wohl kaum der Richtigkeit entspricht, aber beim Fehlen von experimentellen Daten am einfachsten anzunehmen wäre) stellt sich unsere Gleichung folgendermaßen dar:

$$h = a\frac{S}{S_0}my - b\frac{m^2}{4}y^2 + c\frac{\left(\frac{S}{S_0}-m\frac{V}{2}\right)^2}{\left[r_0+\alpha(1-m)\sigma\frac{S_0}{S}y\right]^2}. \quad (10)$$

Aus dieser Gleichung sehen wir, daß die Höhe der hängenden Säule eine Funktion der Variablen y ist, oder, wenn man von der Konstante ϱ absieht, von der Größe $x = \frac{p v}{S_0}$, die das Produkt aus dem Drucke des Gases und dem Volumen des komprimierten Gases, geteilt durch die Fläche

des Kapillarschnittes, in dem die Attraktion des Quecksilbers beobachtet wird, darstellt.

Aus den hier entwickelten Vorstellungen kommen wir also zu dem Schluß, daß für verschiedene Volumina und Drucke, sowie für Kapillarröhren von verschiedenen Durchmessern die Klebhöhe immer dieselbe ist, im Falle x unverändert bleibt.

Dieses Resultat können wir als eine natürliche Folge aus den hier entwickelten Vorstellungen ansehen, da je größer die Fläche des Kapillarschnittes ist, mit desto feinerer Schicht das Gas zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases adsorbiert und verteilt wird und desto stärker die Attraktion sein wird.

Den größten Wert von den drei Gliedern der Gleichung (10) hat bei geringem Druck das letzte Glied, da es die Wechselwirkung zwischen den vom Gas freien Oberflächen mißt, deren Abstand der kleinste und deren Gegenwirkung die größte ist.

Die zwei ersten Glieder messen die Zusammenwirkung der Stellen, die mit Gas bedeckt sind, und von denen die Bedeutung einer jeden mit der Vergrößerung des Druckes wächst.

Die Gleichung (10) ist durch die Annahme gewonnen, daß der Druck des Gases sehr klein ist. Die Menge des Gases darf nicht jene übertreffen, die mit monomolekularer Schicht die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases in der Kapillarröhre bedecken kann; hierdurch wird das Gebiet der Anwendung der Formel (10) beschränkt.

Weiter folgt aus der Formel (10), daß die Länge der hängenden Quecksilbersäule von dem Verhältnis S/S_0 abhängt, wo S die aktive Oberfläche des Kapillarendes ist, d. h. jene Oberfläche, auf der die Attraktionskräfte sich zwischen der oberen Wand der Kapillarröhre und dem Quecksilber entwickeln. Diese Oberfläche S ist nicht identisch mit der geometrischen Oberfläche des Kapillarröhrenendes, da die Hagenschen Experimente zeigen, daß zum Beispiel bei einer Konusoberfläche keine Attraktion beobachtet werden kann, wenn die Erzeugenden der Konusfläche einen Winkel von 74° oder weniger miteinander bilden[1]).

Der Wert S hängt in bedeutendem Maße von der Form des Kapillarröhrenendes und von der vorangegangenen Bearbeitung dieser Oberfläche ab (Befreiung der Oberfläche von dem adsorbierten Gase). Der Wert von S kann darum beim Übergange von einer Serie von Experimenten zu einer anderen sich verändern.

Um beurteilen zu können, inwiefern die Formel (10) die Beziehung zwischen dem Drucke des zu komprimierenden Gases und der Länge der hängenden Säule richtig wiedergibt, kann man folgende Überlegung heranziehen: die Koeffizienten a, b, c, α, r_0 und m hängen nur von dem Material der Wände und der Natur des Gases ab, folglich muß für ein und dieselben Materialien (z. B. Luft, die mit Hilfe des Quecksilbers in einem gläsernen Mc Leodschen Manometer komprimiert wird) der Verlauf der Kurve (10) für Manometer von verschiedenem Volumen, für Kapillarröhren von verschiedener Durchschnittsfläche S_0, die mit verschiedenen Oberflächen endigen, ein und derselbe sein.

Deshalb kann die Vergleichung des theoretischen Ausdruckes (10) mit dem Experiment in folgender Weise ausgeführt werden.

Aus irgendeiner experimentellen Kurve für gegebene Werte des Volumens V, des Durchmessers der Kapillare D, und des Verhältnisses $\frac{S}{S_0}$ können die Koeffizienten a, b, c, m, α berechnet werden; dann müssen alle Beobachtungen, die sich auf andere V, S_0 und D beziehen, bei einem geeigneten Wert von $\frac{S}{S_0}$, sich in dieselbe Kurve einordnen lassen.

Um einen solchen Vergleich aufstellen zu können, kann man das Experimentalmaterial aus der Arbeit von E. P. Metelkina[1]) benutzen.

Da die Kurven von E. P. Metelkina in logarithmischer Skala gegeben sind, so sind für den Vergleich die Originalangaben genommen, die sie bei verschiedenen Drucken gewonnen hat.

Die Kurve 2 ist von neuem gemeinsam mit E. P. Metelkina gemessen worden.

Die Berechnung nach der Formel (10) ist folgendermaßen ausgeführt worden:

Der Abstand r_0 muß theoretisch der Summe der Molekülradien des Glases und des Quecksilbers gleich sein. Da aber diese Radien nicht genau bekannt sind, ist für r_0 eine mittlere Größe, nämlich der Durchmesser der Luftmoleküle $\sigma = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm genommen worden.

Der mögliche Fehler kann durch die Koeffizienten c und α korrigiert werden. Für den Koeffizient m ist der Wert 0,2 angenommen, der zu den besten Resultaten führte. Die Koeffizienten a, b, c und α sind aus den vier ersten

1) Streng genommen kann der Wert von S für die Oberfläche des Quecksilbers und der Glaskapillare verschieden sein, ebenso wie S eine andere Bedeutung in dem dritten Gliede der Gleichung (10) haben kann, da ein Teil der Oberfläche von S schon mit dem adsorbierten Gase bedeckt sein kann, als in dem ersten und zweiten Gliede der Gleichung (10), wo dieser Teil der Oberfläche mitgerechnet werden muß.

In erster Näherung wird in dieser Arbeit für das Verhältnis S/S_0 überall ein und derselbe Wert angenommen.

1) E. P. Metelkina, Journ. d. angew. Phys. 5. 51, 1928 (russisch).

Punkten der Kurve 1 auf der Fig. 1 berechnet, die bei der Berechnung anderer Kurven, die anderen Experimenten entsprechen, ebenso wie der Wert von r_0 und m beibehalten wurden.

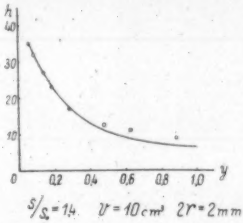


Fig. 1.

Für die Koeffizienten a, b, c und α wurden folgende Werte erhalten:

$$a = 12; \quad b = 67{,}2; \quad c = 220; \quad \alpha = 4;$$

und die Berechnungen wurden mit der Formel

$$h = y\left(2{,}4\,\frac{S}{S_0} - 0{,}672\,y\right) + 220\,\frac{\left(\frac{S}{S_0} - 0{,}1\,y\right)^2}{\left[3{,}1\left(1 + 3{,}2\,\frac{S_0}{S}\,y\right)\right]^2}$$

ausgeführt.

Die Abweichungen einiger Punkte von der Kurve 1 auf der Fig. 1, die für große Werte von y bemerkbar sind, können durch die geringere Präzision der Messungen erklärt werden im Falle, wenn die hängende Säule des Quecksilbers geringe Länge hat.

Dieser Umstand macht sich auch an den übrigen Kurven bemerkbar.

Auf der Fig. 2 sind die Resultate der Beobachtungen mit Punkten und die berechnete Kurve

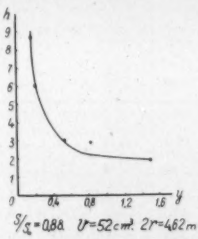


Fig. 2.

mit einer kontinuierlichen Linie für den Fall dargestellt, daß das Volumen des zu komprimierenden Gases fünfmal größer und der Durchmesser der Kapillarröhre 2,5 mal größer ist als für den Fall, der auf Fig. 1 dargestellt ist.

Auf der Fig. 3 sind in derselben Weise die Resultate der Beobachtungen dargestellt, die zu verschiedenen Zeiten mit demselben Volumen $V = 64$ cm³ und ein und derselben Kapillarröhre

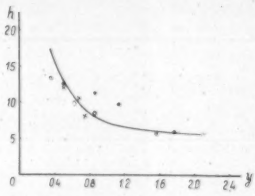


Fig. 3.

$2r = 2$ mm vorgenommen wurden, um beurteilen zu können, mit welcher Genauigkeit die einzelnen Serien der Beobachtungen miteinander zusammenstimmen.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, können einzelne Punkte in einigen Serien bemerkbar von der Kurve abweichen.

In den Fig. 4 und 5 sind solche Beobach-

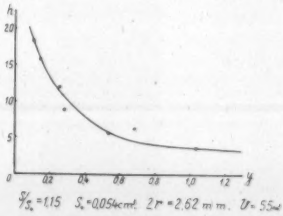


Fig. 4.

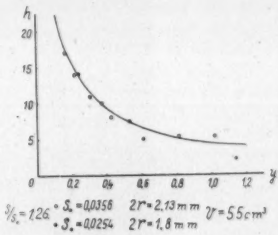


Fig. 5.

tungen dargestellt, die nach der Formel (10) für den Fall berechnet sind, in welchem das Volumen V des komprimierenden Gases dasselbe ist, nämlich gleich $V = 55$ cm³, die Durchmesser der Kapillarröhren aber verschieden sind.

Die Beobachtungen in Fig. 4 beziehen sich auf eine Kapillare mit dem Durchmesser $2r = 2{,}62$ mm und in Fig. 5 auf eine Kapillare mit dem Durchmesser $2r = 2{,}13$ mm und $2r = 1{,}8$ mm.

Im ersten Falle ist $\frac{S}{S_0} = 1{,}15$ und im zweiten $\frac{S}{S_0} = 1{,}26$. Wie aus allen diesen Kurven ersichtlich ist, passen sich die Beobachtungen befriedigend der theoretischen Kurve an.

Resultate der Untersuchungen.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, daß die hier entwickelten Vorstellungen über den Charakter der Attraktion zwischen zwei Oberflächen, die durch eine Gasschicht getrennt sind, und durch die Formel (10) dargestellt werden, eine experimentelle Bestätigung finden.

Die Größe der Attraktion, insofern sie von dem zwischen den Oberflächen eingeschlossenen Gase abhängig ist, wird vollkommen durch die Dicke der gebildeten Gasschicht bestimmt.

Das anfänglich genommene Volumen des Gases und der Durchmesser der Kapillarröhre haben eine Bedeutung nur in dem Maße, in welchem sie die Dicke dieser Schicht bestimmen.

Die Beobachtung der Attraktionskurven bietet die Möglichkeit auf Grund der angeführten Formel ein Urteil über die Materialkonstanten der Attraktion für verschiedene Stoffe zu bilden.

Moskau, Wissenschaftl. Forschungsinstitut für Physik, I. Universität 1929.

Marie Anna Schirmann (Wien), Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. (Thermische Molekular-Sorption.) Mit Tafel XXV und XXVI.

Mein Vortrag soll sich mit einer neuen Sorptionsart, der sogenannten thermischen Molekular-Sorption beschäftigen. Bisnun genügte in der Hochvakuumphysik zur Erforschung der Eigenschaften der Materie und in der Hochvakuumtechnik zur Erzeugung extrem niedriger Drucke bloß das Wissen um die mehr oder minder starke Zurückhaltung sorbierter Gase in der Materie einerseits und um die Entgasung bzw. Sorption von Gasen in geeigneten Stoffen andererseits. Demgegenüber hat sich heute in dem bereits vorgeschrittenen Stadium der Hochvakuumforschung immer mehr und mehr das Bedürfnis aufgedrängt, auch das Wesen jener Sorptionen und ihre näheren Bedingungen gründlicher kennen zu lernen.

Meine heutigen Ausführungen, die sich an meine auf dem Düsseldorfer Naturforschertag vorgetragene Arbeit über „Die Erzeugung extremster Vakua durch erkaltende hocherhitzbare Metalle als Sorbentien“[1]) unmittelbar anschließen, wollen nun versuchen zu dem ersten Punkt, nämlich zum Wesen der besonders in der Hochvakuumphysik eine Rolle spielenden Sorptionen einen Beitrag zu liefern.

Die Bezeichnung „Sorption“, die von Mc Bain, 1909, stammt, kennzeichnet ganz allgemein die Aufzehrung von Gasen durch Metalle, Holzkohle u. a. Substanzen. Hier soll nun von der ebenfalls in der Hochvakuumphysik sehr bedeutungsvollen chemischen und elektrochemischen Aufzehrung von Gasen nicht die Rede sein, da sie größtenteils irreversibel vor sich geht.

Bloß jene Sorptionen, die unter den verschiedenen Namen wie Adsorption, Absorption und Okklusion einen meist reversiblen Sorptionsvorgang kennzeichnen (in sich schließen), sollen bei den folgenden neuen Betrachtungen berücksichtigt werden.

Allgemein versteht man bisnun unter Adsorption nach Haber und insbesondere Langmuir eine Art Kondensationsvorgang, wobei die Gasmoleküle durch quasichemische Kräfte, die freien Valenzen an der Oberfläche, auf die freie Oberfläche gezogen werden, und eine monomolekulare, mehr minder dichte Gasschichte bilden; nur wenn die zu adsorbierenden Molekeln nahezu gesättigten Gasen oder Dämpfen angehören, dann können sich, wie bei einer freien Flüssigkeitsoberfläche auch Schichten aus zwei oder mehr Lagen von Molekülen ausbilden. Die Adsorption kann sowohl auf einer glatten äußeren Oberfläche als auch auf einer rauhen bzw. vielverzweigten inneren Oberfläche, wie z. B. bei der porösen Holzkohle stattfinden.

Die Aufnahme von Gasen in das Innere des festen Körpers nennt man im allgemeinen Absorption; sie stellt, ähnlich wie die Gasaufnahme durch Flüssigkeiten, einen Mischungs- oder Lösungsvorgang der Gase dar.

Die unter der Bezeichnung Okklusion bekannte Gassorption bezieht sich auf meist durch zufällige Umstände verursachte, in festen Körpern eingeschlossene, größere Gasmengen, die eine Inhomogenität des Materials darstellen. Solche Inhomogenitäten entstehen z. B. bei einem plötzlichen chemischen Zerfall einer Gasmetallverbindung oder bei gleichzeitiger elektrolytischer Abscheidung von Metall und Gas, oder bei einer plötzlich hervorgerufenen Verkleinerung des Adsorptionsvermögens, soweit die freigewordenen

1) M. A. Schirmann, Physik. Zeitschr. 27, 748, 1926.

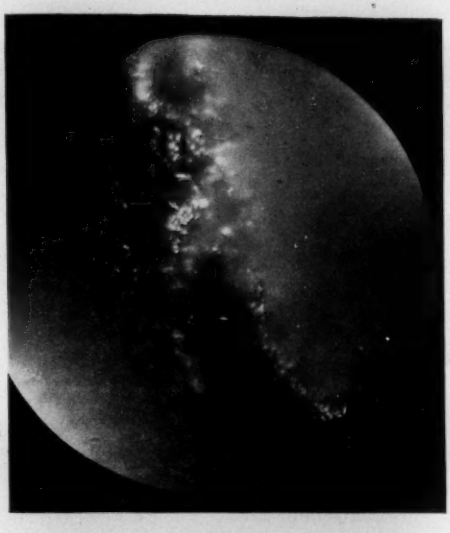


Fig. 1.

Fig. 2.

Gase das Innere des festen Körpers nicht verlassen können. Solchen Zufallsinhomogenitäten begegnen wir beispielsweise beim Aufbau künstlicher Kristalle oder beim Entstehen der Mineralien in der Natur. Doch ist der Name Okklusion gelegentlich auf alle Vorgänge angewendet worden, wo Gase von Metallen aufgenommen werden, ganz unabhängig von der Form, von der Struktur des Metalles. Doch ließen sich eine große Anzahl von diesen sogenannten Okklusionserscheinungen bei näherer Betrachtung in die Adsorptions- oder Absorptionsvorgänge einreihen.

Die nun neu aufgefundene Art einer Gassorption aktivierten entgasten Materials soll als thermische Molekular-Sorption bezeichnet werden, da hier der thermische Molekulardruck nach Knudsen eine Molekularströmung in den engen Kanälen der Poren des aktivierten Materials verursacht, die, wenn auch die innere Oberfläche entgast ist, dann unter geeigneten Umständen zu einer gewöhnlichen reversiblen Adsorption im Innern führen kann. Primär hat die thermische Molekular-Sorption also nichts mit chemischer Affinität, Adsorption, Absorption oder Okklusion zu tun. Sekundär kann sie allerdings alle diese Sorptionsarten einleiten. Da die thermische Molekularströmung eine rein gaskinetische reversible Erscheinung ist, so hängt die Reversibilität der thermischen Molekularsorption bloß von der Reversibilität des Bindungscharakters des Gases an dem festen Stoff ab.

Unter thermischer Molekularströmung oder thermischer Transpiration versteht man bekanntlich jene Strömung der Gasmoleküle durch enge Verbindungsröhren, die durch eine Temperaturdifferenz an den Übergangsstellen dieser Röhren zu weiten Behältern hervorgerufen, von der kälteren zur wärmeren Stelle stattfindet, wobei die Weite der Verbindungsröhren A klein oder vergleichbar zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle λ sein muß. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann nach Knudsen, wenn $A \ll \lambda$ wird

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

zum Unterschied vom Gay-Lussacschen Gesetz

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{T_2}{T_1},$$

das in das obige Gesetz erst mit wachsendem Verhältnis von A/λ allmählich übergeht.

Ist also ein Material aktiviert und zwar derart von Poren und Hohlräumen durchzogen, daß die Porenweite klein oder vergleichbar zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ist, so leitet jede Temperaturdifferenz an den Enden dieser engen Kanäle die thermische Molekularströmung ein. Solche Temperaturdifferenzen können nun bei metallischem Material dadurch entstehen, daß dasselbe z. B. durch Wirbelstromheizung oder Joulesche Wärme geglüht wird, wobei durch die Verschiedenheit der Abkühlung an der Oberfläche und im Innern des Metalls auf dem Wege der Ausstrahlung, Ableitung bzw. Konvektion das für die thermische Molekularströmung notwendige Temperaturgefälle erzeugt wird.

Identifiziert man also die beim Glühen eines aktivierten Metalls hervorgerufene Einleitung eines Sorptionsvorgangs mit der thermischen Molekularströmung, so verlangt die Knudsensche Theorie folgende Beziehungen:

1. Eine gewisse Abhängigkeit der thermischen Molekularströmung vom Verhältnis A/λ und zwar existiert im Sinne der thermischen Molekular-Sorption bei mittleren Gasdrucken eine optimale Aktivierung, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mehreremal so klein ist wie die Porenweite, bei abnehmenden und wachsenden Drucken hingegen bleibt das hervorgerufene Druckgefälle nur sehr klein.

2. Ein Anwachsen des durch die thermische Molekularströmung entstehenden Druckgefälles mit der Temperaturdifferenz an den Enden der Verbindungsröhren bzw. Poren, sowie eine Abhängigkeit vom Druck, Molekulargewicht, Reibungskoeffizienten und Weite der Kanäle.

Inwieweit diese Abhängigkeiten bei Einleitung der thermischen Molekular-Sorption zutreffen, darüber soll der experimentelle Befund selbst entscheiden. Doch sei dabei einschränkend bemerkt, daß die einzelnen unkorrigierten Knudsenschen Formeln zu einer allgemeinen Aussage über die Wahrscheinlichkeit der genannten Hypothese der thermischen Molekular-Sorption noch nicht taugen, da den Berechnungen stets die unveränderte Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde liegt, wo dies für ein Gas mit linearem Temperaturgefälle[1]) und insbesondere für Wandgasschichten bei den höheren Gasdrucken nicht mehr zutrifft und da die Kanäle zwischen mehr oder minder großen Höhlen in den porösen Materialien natürlich nicht als zylindrische Röhren angesehen werden können.

Die Sorptionsversuche sind durchweg an chemisch reinen edlen Metallen (*Pt*, *Pd*, *Ag*) angestellt worden, da diese chemisch und physikalisch besser definiert sind als die bestbekannten Sorbentien, wie die aktive Kohle oder z. B. Kieselgur.

Da ferner vermutet wird, daß viele sehr unregelmäßige Absorptions- bzw. Okklusions-

1) Kirchhoffs Vorlesungen über Wärme, S. 210 und M. v. Smoluchowsky, Ann. d. Phys. **33**, 1559, 1910.

ergebnisse verschiedener Autoren bei Metallen nichts anderes als Adsorptionen an einer inneren Oberfläche der unbewußt mehr oder weniger porösen Metallproben sind, so wurden als Versuchsmetalle mehr oder weniger „aktivierte" Edelmetalle verwendet.

Auch ist die Adsorptionsaktivität als Oberflächenerscheinung bei Metallen spezifisch größer als bei andern Substanzen und man muß auch eine allgemein höhere Gassorption erhalten, wenn man ihnen durch die sogenannte Aktivierung noch eine sehr große innere Oberfläche erteilt. Metallen wird nämlich durch bestimmte Temperaturbehandlung bei geeigneten Gasdrucken dadurch ein hoher Grad von Porosität verliehen, daß durch oftmaliges langsames Glühen und Abkühlen bei höheren oder niedrigeren Gasdrucken ihr mikrokristallines Gefüge erschüttert und somit gelockert wird. Um ferner diese so entstandene innere Oberfläche auch adsorptionsfähig zu machen, muß diese im Hochvakuum auf kaltem Wege entgast werden und zwar entweder durch bloße dauernde Evakuation auf extreme Vakua oder durch die sogenannte „Elektrodenlose Entladung" mittels Ionenbombardement.[1]) Durch die Entgasung (das Drängen der Gase nach außen) wird der Porositätsgrad noch weiter erhöht.

Wird nun jetzt im aktivierten Zustand durch den früher erwähnten im Metallquerschnitt erzeugten Temperaturabfall nach außen eine thermische Molekularströmung irgendeines Gases ohne Rücksicht auf dessen Molekülgröße nach dem Innern eingeleitet, so muß nach der Abkühlung nach Maßgabe der Adsorbierbarkeit jener Gase durch das Versuchsmetall eine Adsorption an der inneren spezifisch sehr aktiven Metalloberfläche stattfinden (thermische Molekular-Adsorption). Sind z. B. die spezifischen Adsorptionen bei einem bestimmten Metall für alle Gase mehr, minder gleich, beispielsweise eine zusammenhängende monomolekulare Schicht, so können dann die effektiven Adsorptionsmengen nur mehr mit den früher erwähnten Abhängigkeiten der thermischen Molekularströmung von den gaskinetischen Größen in Zusammenhang stehen. Tritt außerdem noch eine wirkliche Absorption (Lösung) hinzu, so müssen sich dann die Sorptionsmengen noch um diesen Betrag erhöhen (z. B. bei Wasserstoff).

Sicherlich aber lassen sich nunmehr viele sogenannte Absorptionen und Okklusionen von Metallen irgendwelcher Struktur als thermische Molekular-Adsorption an der Oberfläche des feinen Kanalnetzes deuten, worauf ihre physikalischen Gesetzmäßigkeiten im Gegensatz zu den Gesetzen der wirklichen Absorption und zu den Gesetzlosigkeiten der Okklusion hinweisen.

Wie steht nun der experimentelle Befund zu dieser neuen Hypothese der thermischen Molekular-Adsorption?

Verschiedene inerte Gase, wie die Edelgase *Ar*, *Ne* und *He*, und ferner Stickstoff werden von aktiviertem Palladium in Fadenform beim Glühen desselben in quantitativ ähnlichen Mengen unter den Gesetzmäßigkeiten der Adsorption thermisch-molekular adsorbiert und zwar je einige hundert Volumteile des Metallvolumens. Demgegenüber wird Wasserstoff bis zu ca. 1500 Volumteilen von aktiviertem Palladium sorbiert, was auf eine zusätzliche Lösung der restlichen Volumteile gegenüber den thermisch-molekular adsorbierten schließen läßt. Um eine wirkliche chemische Verbindung Palladium-Wasserstoff scheint es sich wegen der nur ganz lockeren Bindung dieser reversiblen Sorption nicht zu handeln. Ähnliches gilt auch vom Platin-Wasserstoff.

Nach der Knudsenschen Theorie soll das Verhältnis A der engen Poren zu der mittleren freien Weglänge bei mittleren Drucken, wo λ mehreremal so klein als A ist, für die Molekularströmung ein optimales sein, gegenüber dem A/λ-Wert bei niedrigen und höheren Drucken. Das hieße für die Einleitung der thermischen Molekular-Sorption eine günstigste Aktivierung für einen bestimmten Gasdruck. Ferner verlangt die Theorie noch eine Vergrößerung der Strömung mit der Temperaturdifferenz usw.

Tatsächlich steigt auch die zur Sorption gelangende Gasmenge unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperaturdifferenz an bis zu einer Maximaltemperaturdifferenz, oberhalb der auch bei langer Dauer der Strömung stets die gleichen Adsorptionsmengen im Innern gebunden bleiben (Sättigungszustand).

Ganz allgemein kann man beobachten, wie sich die resultierende Strömungsrichtung des zu adsorbierenden Gases auch nach dem relativen Verhältnis der Drucke richtet, unter denen das Gas einerseits im umgebenden Raum steht, andererseits im aktivierten Metall.

Eine Vergrößerung des Kristallgitters des sorbierenden Metalls ist nur dort, wo es sich um zusätzliche Lösungsprozesse handelt, zu erwarten.

Wie es experimentell um die optimale Aktivierung aussieht, darüber sollen die folgenden Figuren Auskunft geben. Die Fig. 1, 2 und 3 zeigen, metallmikroskopisch aufgenommen, einen im Hochvakuum aktivierten *Pd*-Draht, dessen Porenweite A zwischen $4{,}10^{-3}$ und $2{,}10^{-4}$ mm liegt, gerade jene Weiten, welche für Gasaufnahmen durch thermische Molekular-Sorption bei Drucken zwischen 10 mm Hg und 2 Atm.

[1]) M. A. Schirmann, Phys. Zeitschr. **25**, 633, 1924; **27**, 659, 1926.

die optimalen, die günstigsten sind; also eine auffallende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Fig. 1 zeigt die Oberfläche des 0,1 mm dicken *Pd*-Drahtes, Fig. 2 einen Querschnitt desselben gleicher Vergrößerung, Fig. 3 denselben Querschnitt bei scharfer Einstellung eines anderen Teiles des Schnittes.

Analoge Strukturverhältnisse zeigen auch bei hohen Drucken (bis 25 Atm.) aktivierte Metalle, die als Folge raschen Ein- und Austritts der im Innern bei den hohen Drucken wahrscheinlich dicke Adsorptionsschichten bildenden Gase ein derart grobmaschiges Kanalsystem aufweisen (Porenweite 0,2—0,04 mm), daß es nach der Theorie erst in einem Vakuum zwischen 0,2 mm und 20 mm Hg zu optimaler thermischer Molekular-Sorption kommen kann.

Diskussion.

Herr Swinne (Berlin): Kann ich den Unterschied zwischen der neuen Hypothese der thermischen Molekularadsorption und den Vorstellungen von Volmer über die Adsorptionsschicht erfahren?

Nach diesen Ausführungen der Vortragenden besteht meines Erachtens kein Unterschied zwischen den heute geltenden Vorstellungen über die Wirkungsweise der sog. aktiven Kohle und den aktivierten Metallen des vorliegenden Vortrages.

Frau Dr. Schirmann (Wien): Bei der neuen Hypothese der thermischen Molekular-Adsorption handelt es sich um eine nur durch ein Temperaturgefälle und unter der Bedingung eines ganz bestimmten Verhältnisses der mittleren Kanalbreiten A zu den mittleren freien Weglängen λ der Gasmoleküle eintretende zur gewöhnlichen Adsorption führende 3-dimensionale Gasströmung (die sog. Knudsensche Molekularströmung), demgegenüber Volmer die adsorbierte Phase als frei bewegliches 2-dimensionales Gas ansieht, derart, daß bereits auf dem festen Körper adsorbierte Gasmoleküle infolge der Schwingungen der festen Unterlage sich diffusionsähnlich ausbreiten. So gibt es z. B. ohne Temperaturdifferenz wohl eine Volmersche Ausbreitung der adsorbierten Schicht, nicht aber eine thermische Molekular-Adsorption; auch ist erstere nicht in obiger Weise vom Verhältnis A/λ abhängig.

Wohl wird bei den nach meiner Methode aktivierten Metallen ebenso das ganze Innere mit Gas angefüllt, wie bei der aktiven Kohle, doch sind die Ansichten, wie die Okklusion der Kohle entsteht, heutzutage noch immer sehr geteilt. Die Ähnlichkeit könnte sich doch wohl nur darauf beziehen, daß es sich in beiden Fällen um eine Adsorption an der inneren Oberfläche handeln kann. Wie es aber zu derselben im Innern der aktiven Kohle kommen kann, darüber liegen meines Wissens nach keine analogen Vorstellungen zu der thermischen Molekular-Adsorption vor. Selbstverständlich können die Überlegungen für aktivierte Metalle ebenso für alle aktivierten festen Körper, auch die Kohle Geltung erlangen, doch müßte dies im besonderen noch experimentell überprüft werden. Für exakte Sorptionsversuche sind die Metalle jedoch besser definiert und unter sonst gleichen Bedingungen spezifisch höhere Sorbentien als andere feste Körper.

Herr U. Retzow (Berlin): Zu den Ausführungen möchte ich die Frage aufwerfen, in welcher Weise die Aufnahme des inerten Gases vor sich geht. Diese Aufnahme des Gases, die von der Oberfläche des Drahtes vor sich gehen muß, müßte in den gezeigten Aufnahmen, die sich auf den Querschnitt des Drahtes beziehen, zum Ausdruck kommen.

Ich möchte noch fragen, bei welcher Temperatur die Aktivierungsversuche vorgenommen wurden.

Frau Dr. Schirmann (Wien): Die Aufnahme des inerten Gases durch die aktivierten Metalle wird derart vor sich gehend gedacht, daß, nachdem die Gasmoleküle durch die erzeugte Temperaturdifferenz auf dem Wege der sog. thermischen Molekularströmung in die Poren des aktivierten Materials eingedrungen sind, eine gewöhnliche, wahrscheinlich einmolekulare Schichten bildende Adsorption an der inneren Oberfläche stattfindet.

Die Aufnahme des Gases kann sich in den gezeigten Mikrophotographien von Drahtquerschnitten nicht äußern, da sich diese auf aktivierte, also auf gasfreie und erst aufnahmsbereite Materialien beziehen; doch kommt die Gasaufnahme durch aktivierte Metalle in anderen hier nicht gezeigten Lichtbildern dadurch zum Ausdruck, daß das in seinem mikrokristallinen Aufbau gelockerte Material (durch molekulare Kräfte) wieder zusammengeschweißt erscheint.

Die Aktivierungsversuche wurden gewöhnlich bei dunkler Rotglut vorgenommen, doch läßt sich innerhalb genügend langer Dauer Palladiumdraht auch bei Zimmertemperatur im Hochvakuum aktivieren.

B. Iliin (Moskau), Sedimentation und Benetzung. (Künstliche Inversion des Benetzungswärmeeffektes und Benetzungswärmeproblem in physikalisch-chemischer Analyse.)

W. Tarassoff und ich haben nachgewiesen, daß man die Adsorptionskonstanten mit den allgemeinen physikalischen (molekular-kinetischen und elektrischen) Konstanten in Zusammenhang bringen kann; andererseits gestatten meine Arbeiten wie die Sementschenkos und Rehbinders die Adsorptionserscheinungen an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen vom Gesichtspunkte des Prinzips einer Konkurrenz der Moleküle um den Platz an der Grenzfläche zu erklären. B. Rosanow und ich (Zeitschr. f. Phys. **55**, 285, 1929) haben die Rolle der Veränderung der Grenzflächenbedingungen (Zerstäubungsgrad u. a.) bei den Benetzungserscheinungen sogar bei ein und demselben Pulver, jedoch in verschiedenen Flüssigkeiten, vermerkt.

I. „Künstliche" Inversion des Benetzungswärmeeffekts.

Im ersten Teil meines Vortrages bringe ich die Untersuchung der Frage über die „künstliche" Inversion (Umkehrung) des Benetzungswärmeeffekts. Die Arbeiten von Gaudechon und Gurwitsch weisen auf den Umkehrungseffekt der Benetzungserscheinungen beim Übergang von lyo(hydro)philen zu lyo(hydro)phoben Pulvern hin. Freundlich schreibt: „es scheint doch, daß sich ein Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Adsorbentien geltend macht. Bei der hydrophoben Kohle, eine verhältnismäßig kleine Benetzungswärme des Wassers, größere der organischen Flüssigkeiten, bei dem hydrophilen Quarzpulver und Ton gerade größere beim Wasser". Unsere Untersuchungen bestätigen im allgemeinen einerseits diese von Freundlich vermerkte Tendenz der Umkehr des Benetzungswärmeeffekts, andererseits weisen sie auf eine gewisse Stufenartigkeit dieser Tendenz hin, die sich darin zeigt, daß die benetzenden Flüssigkeiten nach der Größe ihrer Benetzungswärmen (berechnet auf 1 g Pulver) in Familien eingeteilt werden und daß nur in den Grenzen einer Familie der Umkehrungseffekt beim Übergang von lyophilen zu lyophoben Pulvern beobachtet wird (begrenzte Umkehrung oder Stufenumkehrung). Diese Begrenztheit oder Stufenartigkeit der Umkehrung ist unserer Ansicht nach dadurch zu erklären, daß die Grenzflächenbedingungen der adsorbierenden Grenzfläche ein und desselben Pulvers (z. B. Zerstäubungsgrad, Dispersität, Permeabilität der Poren für verschiedene Flüssigkeiten u. a.) beim Übergang von einer Flüssigkeit zu einer anderen sich ändern. Leider gibt es nur wenig Daten bezüglich der Veränderung der Grenzflächenbedingungen adsorbierender Pulver und wir können die Flüssigkeiten auf Grund der Daten Gurwitschs betreffend den sogen. „Zerstäubungsgrad" des Floridins in verschiedenen Flüssigkeiten orientierungsweise in 4 Familien einteilen: 1. Wasser und wasserartige mit großem Zerstäubungsgrade (2 und mehr). 2. Alkohole — Zerstäubungsgrad 1,5. 3. Äther, Chloroform und ähnliche — Zerstäubungsgrad 1. 4. Kohlenwasserstoffe — geringer Zerstäubungsgrad (0,2—0,3). In den Grenzen jeder dieser Familien ist einerseits die Tendenz der Benetzungswärme ein und desselben Pulvers, sich monoton mit der Veränderung der allgemeinen physikalischen Konstanten (z. B. der Dielektrizitätskonstanten u. a.) der benetzenden Flüssigkeiten zu ändern, erfüllt, andererseits läßt sich beim Übergang von einem lyophilen zu einem lyophoben Pulver eine Umkehrung der Benetzungswärmeeffekte nur allein in den Grenzen einer Familie beobachten. Selbstredend können wir, wie bereits gesagt, in Anbetracht der Unvollkommenheit der die Veränderung der Grenzflächenbedingungen von Pulvern für verschiedene Flüssigkeiten betreffenden Daten fürs erste nur ein schematisches Bild dieser Erscheinung bringen. Die oben beschriebene Umkehrungserscheinung der Benetzungswärme beim Übergang von lyophilen Pulvern zu lyophoben (z. B. von Quarz oder Floridin zu gewöhnlichem Kohlenpulver) kann man als eine „natürliche" Umkehrung der Benetzungswärme bezeichnen, da wir es hier mit Pulvern zu tun haben, die unter ihren gewöhnlichen, natürlichen Bedingungen genommen worden waren. Stehen jedoch die Benetzungswärme und der Umkehrungseffekt mit den Grenzflächenbedingungen des adsorbierenden Pulvers im Zusammenhang, so ist es durchaus möglich, daß eine künstliche Veränderung dieser Grenzflächenbedingungen die Eigenschaften des gegebenen Pulvers im Sinne der Benetzungswärme ändert und dadurch eine „künstliche" Umkehrung der Benetzungswärme erreicht wird. M. Dubinin ist es im Laboratorium Prof. Schilows in Moskau gelungen, durch spezielle Bearbeitung von Kohle ein Kohlenpulver herzustellen, für welches er eine Umkehrung der Traubeschen Adsorptionsreihen mit Hilfe dieses Kohlenpulvers aus Lösungen beobachtet hat. M. Dubinin hat mir in liebenswürdiger Weise zwei Portionen eines solchen Kohlenpulvers (Nr. 59a und Nr. 59b) zur Verfügung gestellt, das gewissermaßen einen Antipoden zum hydrophoben Kohlenpulver darstellt, welches die Traubeschen Reihen ergibt (z. B. zum ionenfreien Kohlenpulver Nr. 5a, dessen wir uns in der vorherigen Arbeit bedient haben). Mit

diesem „umkehrenden" Kohlenpulver haben wir unsere Untersuchung der Benetzungswärmen vorgenommen. Als Flüssigkeiten dienten Alkohole, für welche die Benetzungswärmen mit gewöhnlichem hydrophobem Kohlenpulver (ionenfreie Kohle Nr. 5a) vorher untersucht worden waren. Tabelle I zeigt, wie zu erwarten war, eine Umkehrung des Benetzungswärmeeffekts: wenn für gewöhnliches hydrophobes Kohlenpulver (Nr. 5a) mit Komplizierung der Alkoholstruktur (mit Verringerung seiner DK) die Benetzungswärme zunimmt, so nimmt sie für ein „umkehrendes" Kohlenpulver (Nr. 59) dagegen ab („künstliche" Inversion der Benetzungswärme).

Tabelle I.

(„Künstliche" Inversion der Benetzungswärme durch Alkohole beim Übergang von dem hydrophoben Kohlenpulver Nr. 5a zu dem „umkehrenden" Kohlenpulver Nr. 59.)

Benetzende Flüssigkeiten	Die Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 5a durch verschiedene Alkohole, berechnet auf 1 g Pulver	Die Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 59 durch verschiedene Alkohole, berechnet auf 1 g Pulver
Äthylalkohol	10,8 $\frac{\text{kl. Kalor.}}{1\text{ g Pulver}}$	5,6 $\frac{\text{kl. Kalor.}}{1\text{ g Pulver}}$
i-Propylalkohol	11,7 dgl.	1,8 dgl.
i-Butylalkohol	12,8 dgl.	—
i-Amylalkohol	13,0 dgl.	1,0 dgl.

Die Zunahme der Benetzungswärme für das lyophobe Kohlenpulver Nr. 5a beim Übergang von Äthylalkohol zu iso-Amylalkohol beträgt etwa 20 Proz. Die Benetzungswärme für das „umkehrende" Kohlenpulver Nr. 59 (für das quasi-lyophile) nimmt bei demselben Übergang um 5,6mal ab.

Dieser Umkehrungseffekt ist „künstliche" Stufeninversion, da er in den Grenzen einer Alkoholfamilie monoton (nicht sprunghaft) vor sich geht. Aus diesem Grunde lassen sich Wasser und sogar Methylalkohol (der wie bekannt auch im Sinne einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften aus der Familie der Alkohole austritt) nicht streng in dieses Schema der Inversion einpassen (die Benetzungswärme eines lyophoben Kohlenpulvers Nr. 5a durch Wasser ist 5,8 $\frac{\text{kl. Kal.}}{1\text{ g Pulver}}$, während die Benetzungswärme eines quasi-lyophilen Kohlenpulvers Nr. 59 durch Wasser 1,8 $\frac{\text{kl. Kal.}}{1\text{ g Pulver}}$) beträgt. Die Aufgabe einer weiteren Untersuchung wird in der Vervollständigung unserer Kenntnis der Grenzflächenbedingungen an der Grenze Pulver—Flüssigkeit bestehen.

II. Benetzungswärme und physikalisch-chemische Analyse.

Die Untersuchung der Benetzung von Pulvern durch Lösungen zeigt, daß die Größe der Benetzungswärme sich bisweilen bei Hinzufügung geringer Dosen eines gelösten Stoffes zum Lösungsmittel stark verändert, wenn sich die Benetzungswärmen des reinen gelösten Stoffes und des Lösungsmittels stark voneinander unterscheiden. Daher kann man die Messung der Benetzungswärme mittels verschiedener Lösungen und Gemische einerseits zur Untersuchung einer künstlichen Veränderung der Molekularfelder innerhalb der Lösung und an den Grenzflächen bei Einführung z. B. von Elektrolyten in Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe benutzen (in Lösungen ändert sich hierbei der in der Gibbsschen Formel $-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma$ vorhandene Gradient der Oberflächenspannung $-\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ mit der Konzentration eines Elektrolyts sehr stark. (W. Sementschenko hat dies theoretisch und experimentell nachgewiesen.) Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit dem Studium dieser Frage.

Andererseits kann die Messung der Benetzungswärme als neue Methode einer physikalisch-chemischen Analyse zur Auffindung verschiedener Verbindungen in Lösungen und Gemischen verwendet werden. Wie die Arbeiten Kurnakows und seiner Schüler gezeigt haben, ändert sich eine ganze Reihe der Eigenschaften von Lösungen und Gemischen (innere Reibung, spez. Gewicht u. a.) mit der Konzentration der Komponenten, wobei dort, wo wir die eine oder andere Verbindung antreffen, bestimmte Maxima und Minima beobachtet werden. Es war zu erwarten, daß auch „die Eigenschaft-Benutzungswärme" eine analoge Veränderung der gegebenen Eigenschaft mit der Zusammensetzung der entsprechenden Lösung ergibt. Außerdem ist es wertvoll und interessant, hier die Umkehrungserscheinung zu benutzen, wenn man die Benetzungswärme ein und derselben Lösung auf lyophilen und lyophoben Pulvern mißt. In diesem Falle kann man den bestimmten Verlauf (analog dem der Kurnakowschen Kurven) der Benetzungswärme in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten erhalten, wobei das Maximum und Minimum einer neuen chemischen Verbindung entsprechen. Es ist klar, daß in diesem Falle das Maximum und Minimum ihre Lage nach ihrer Zusammensetzung gegenseitig kontrollieren. Wir haben angenäherte Messungen orientierenden Charakters der Benetzungswärmen von Kohlenpulver im System Essigsäureanhydrid

und Wasser vorgenommen, die das erwartete der Essigsäure entsprechende Maximum für 50 Mol./Proz. Essigsäureanhydrid in Wasser ergaben (s. Tab. II).

Tabelle II.

(Veränderung der Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 5a im System Essigsäureanhydrid — Wasser bei Konzentrationsänderung.)

Essigsäureanhydridkonzentration in Mol/Proz.	0 %	50 %	60 %	100 %
Benetzungswärme in kleinen Kalorien pro 1 g Kohlenpulver . .	5,8	19,1	17,5	13,0

Benetzungswärme mit reiner Essigsäure (die durch mehrmaliges Gefrieren vom Wasser befreit worden war) ergibt dieselbe Ziffer wie auch 50 Mol./Proz. Essigsäureanhydrid in Wasser.

Das weitere Studium dieser in theoretischer wie auch praktischer Hinsicht wichtigen Frage wird von uns an verschiedenen Systemen fortgeführt.

Physikalisches Laboratorium der Moskauer Akademie für Aviatik.

Rudolf Zuber (Prag), Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen.

Auf dem Physikertag in Danzig hat R. Fürth[1]) auf die experimentellen und theoretischen Mängel der üblichen Methoden zur Messung der Diffusion von Flüssigkeiten hingewiesen, die vor allem in der Langwierigkeit und Empfindlichkeit gegenüber Störungen, insbesondere Temperaturstörungen dieser Methoden und auf dem Umstande beruhen, daß man zur Auswertung der Messung ein bestimmtes Diffusionsgesetz zugrunde legen muß, ohne die Möglichkeit zu haben, es durch die Messung selbst zu bestätigen.

Zur Vermeidung dieser Übelstände verwendet er den Kunstgriff, die Ausbreitung der Diffusion in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen, wodurch die Beobachtungszeit von mehreren Tagen auf wenige Minuten herabgesetzt werden kann. Als Meßprinzip dient dabei die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Konzentration unter geeignetenRandbedingungen. Als Diffusionskammer dient ein Gefäß von der Form der Fig. 1 mit nachstehenden Abmessungen (2 cm hoch, 1 cm breit, 1 mm dick).

1) R. Fürth, Physik. Zeitschr. **26**, 719, 1925.

In den unteren Teil der Kammer wird die zu untersuchende Lösung mit der Ausgangskonzentration c_0 eingefüllt und darüber durch einen dünnen Schieber getrennt, das reine Lösungsmittel geschichtet. Zieht man den Schieber zur Zeit $t = 0$ heraus, so grenzen Lösung und Lösungsmittel mit scharfer Grenze aneinander. Im Laufe der Zeit diffundiert die Lösung nach aufwärts und man kann sich die Aufgabe vorlegen,

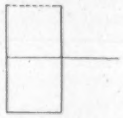


Fig. 1.

zu untersuchen, in welcher Höhe x über dem Schieberniveau sich zur Zeit t eine gewisse Verdünnung v der Ausgangslösung, also die Konzentration c_0/v befindet. Für jedes v muß x eine bestimmte Funktion von t sein.

Bei Zugrundelegung des Fickschen Diffusionsgesetzes, also der Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

für die Diffusion (D-Diffusionskoeffizient) lautet die gesuchte Diffusionsbeziehung, wie in der oben zitierten Arbeit gezeigt wurde

$$x^2 = 4 D t \left[\psi^* \left(1 - \frac{2}{v} \right) \right]^2, \tag{2}$$

worin ψ^* die inverse Funktion zum Gaußschen Fehlerintegral bedeutet.

Trägt man für ein bestimmtes v, x als Funktion von $\sqrt{t}$ in einem Koordinatensystem auf, so müssen die Beobachtungspunkte bei Gültigkeit des Fickschen Gesetzes auf einer geraden Linie durch den Koordinatenursprung liegen. Abweichungen von diesem Gesetze oder systematische Beobachtungsfehler machen sich durch eine Krümmung der Kurve bemerkbar.

Die Methode wurde von Fürth auf gefärbte Lösungen angewendet; es wurde das Fortschreiten einer bestimmten Konzentration, d. h. in diesem Falle einer bestimmten Farbtiefe durch Vergleich mit einer Vergleichslösung von dieser Konzentration gemessen. Die Methode wurde von Ullmann[1]), später von Gicklhorn und Nistler[2]) in technischer Hinsicht verbessert und eine Reihe von Resultaten damit erzielt, u. a. der Nachweis einer systematischen Abhängig-

1) E. Ullmann, Zeitschr. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloidzeitschr. **41**, 304, 1927.

2) A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 276.

keit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration und Abweichungen vom Fickschen Gesetz bei sehr großen Konzentrationen. Die Beschränkung der Methode auf gefärbte Substanzen läßt es wünschenswert erscheinen, das obige Meßprinzip auch auf ungefärbte Lösungen übertragen zu können. Auf Anregung und mit Unterstützung von Prof. Fürth habe ich daher die im folgenden beschriebene Methode aus-

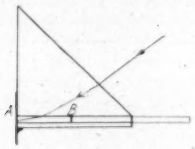


Fig. 2.

gearbeitet, die diesen Anforderungen entspricht und auch einige provisorische Messungen damit angestellt, die ihre Brauchbarkeit beweisen dürften[1]).

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Ausbreitung einer bestimmten Konzentration durch Diffusion nicht wie bei der Fürthschen Anordnung durch Messung der Farbtiefe, sondern durch die des Brechungsquotienten erfolgt, und zwar derart, daß durch eine geeignete An-

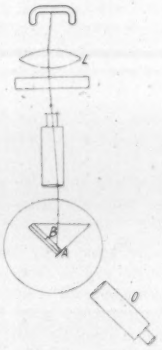


Fig. 3.

ordnung das Fortschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion zur Beobachtung gelangt. Die Meßkammer (Fig. 1) ist, wie die folgende Fig. 2 zeigt, auf die Kathetenfläche *B* eines gleichschenkligen, rechtwinkligen Glasprismas aufgekittet. Die Schmalseite bei *A* ist mit einem dünnen mattierten Deckglasstreifen abgeschlossen.

[1]) Zahlreiche Ratschläge technischer Natur gab mir Dr. Gicklhorn, dem ich hierfür zu großem Dank verpflichtet bin.

Das Prisma sitzt mit vertikaler Kante auf dem Tisch eines Spektralgoniometers. Der Kollimator desselben ist fest eingestellt und trägt statt des Spaltes eine punktförmige Blende, die durch eine Quecksilberdampflampe mit vorgesetztem Lichtfilter mit dem monochromatischen Licht der grünen *Hg*-Linie (5461 Å) beleuchtet wird. Durch die Linse *L* wird das Licht auf die Blende konzentriert. Das Licht fällt aus dem

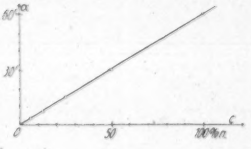


Fig. 4.

Kollimatorrohr als streng paralleles Bündel auf die Hypothenusenfläche des Prismas, wird an der Fläche *B* in die Flüssigkeit gebrochen und tritt bei geeigneter Stellung des Prismas durch das Mattglas *A* aus. *O* ist ein Mikroskop von zwanzigfacher Vergrößerung, das ebenfalls fest justiert und auf die Fläche *A* scharf eingestellt ist. Die Stellung des Goniometertisches und somit des Prismas läßt sich auf dem Teilkreis mit Hilfe einer Lupe ablesen.

Füllt man zunächst die Kammer mit einer Lösung von bestimmter Konzentration homogen an, so tritt bei einer bestimmten Winkelstellung des Prismas an der Fläche *B* Totalreflexion ein. Beim Überschreiten dieses Winkels tritt das Licht bei *B* streifend aus und die Fläche *A* erscheint dunkel. Wiederholt man den Versuch mit verschiedenen Konzentrationen und liest jedesmal den Winkel am Teilkreis ab, so erhält man die

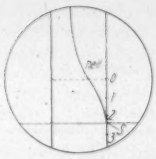


Fig. 5.

Eichkurve der Apparatur für die zu messende Substanz. Ein Beispiel einer solchen Eichkurve (für *KCl*) zeigt die Fig. 4.

Zur Anstellung des eigentlichen Versuches füllt man die Kammer ebenso wie bei der Fürthschen Methode, zieht den Schieber heraus und läßt gleichzeitig eine Stoppuhr laufen. Man sieht dann im Mikroskop ein Bild von der Art der Fig. 5, welches durch die mit der Höhe in der Kammer variierende Konzentration zustande

kommt. Die Spitze der Schattengrenze bei S befindet sich zur Zeit t in einer Höhe x über dem Schieberniveau; sie entspricht jener Konzentration, die bei der betreffenden Winkelstellung des Prismas gerade streifenden Austritt des Lichtbündels verursacht, bei der daher Totalreflexion eintritt. Die Messung wird so durchgeführt, daß man das Prisma sukzessive in die verschiedenen Winkelstellungen bringt und jedesmal das x des Punktes S an einem Okularmikrometer und die

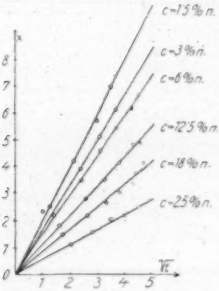


Fig. 6.

zugehörige Zeit t auf der Stoppuhr abliest. Man kann so innerhalb eines einzigen Diffusionsversuches das Fortschreiten einer ganzen Anzahl von Konzentrationen (6—7) verfolgen. Aus der Eichkurve entnimmt man zu jeder Winkelstellung das zugehörige c.

Für jedes c trägt man genau so wie bei der Fürthschen Methode x als Funktion von $\sqrt{t}$ in einem Koordinatensystem ein und erhält dann bei Gültigkeit der Diffusionsgleichung (1) gerade

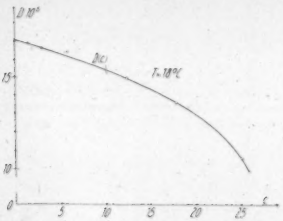


Fig. 7.

Linien durch den Ursprung. Die Fig. 6 zeigt als Beispiel die graphische Darstellung einer Meßreihe; jede Gerade entspricht einer anderen Konzentration. Mit Hilfe von Gleichung (2) kann man aus den gemessenen Größen D als Funktion von c bestimmen.

Als Beispiel für eine solcherart aufgenommene Meßreihe diene die folgende Fig. 7, die für eine wässerige Lösung von KCl D als Funktion von c darstellt. Man sieht auch hier wiederum, wie schon Ullmann nach der Fürthschen Methode an $KMnO_4$ zeigen konnte, eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Lösung, und zwar derart, daß D mit c abnimmt, was offenbar auf eine Assoziation der Ionen der Lösung untereinander oder mit den Molekülen des Lösungsmittels zurückzuführen sein dürfte.

Extrapoliert man den Wert auf eine unendlich verdünnte Lösung $c = 0$, so erhält man

$$D = 17{,}1 \cdot 10^{-6}.$$

Berechnet man andererseits aus der Nernstschen Formel

$$D = 2 P_0 \frac{u \cdot v}{u + v}$$

D mit Hilfe der bekannten Ionenbeweglichkeiten von K ($u = 64{,}7$) und Cl ($v = 65{,}4$), so erhält man

$$D = 16{,}9 \cdot 10^{-6},$$

was bemerkenswerter Weise mit dem experimentellen Wert sehr gut übereinstimmt. Dieselbe gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie hat seinerzeit auch schon Ullmann bei $KMnO_4$ erhalten.

Die Versuche werden in der nächsten Zeit mit einer verbesserten und vereinfachten Apparatur fortgesetzt und auf ein größeres Beobachtungsmaterial ausgedehnt werden.

M. Schuler (Göttingen), Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren.

Die heutige Zeitmessung beruht auf der Drehung der Erde gegen den Fixsternhimmel. Dabei ist stillschweigende Voraussetzung, daß die Drehgeschwindigkeit der Erde konstant bleibt. Nun zeigen aber die astronomischen Beobachtungen der Planeten und unseres Mondes, daß die vorausberechneten Zeiten nie genau stimmen. Deshalb haben Astronomen[1]) darauf hingewiesen, daß diese Unstimmigkeiten am leichtesten durch ein Schwanken unseres Zeitmaßes erklärt werden könnten, d. h. durch ein Schwanken in der Drehgeschwindigkeit der Erde. Nach den astronomischen Beobachtungen kom-

1) R. T. A. Innes, Union Observatory, Johannesburg 1925, Nr. 65; B. Meyermann, Göttingen, Naturwissenschaften **14**, 247, 1926; Ernest W. Brown, London, Nature **119**, 200, 1927.

men Schwankungen von etwa 1 sec im Jahr in Betracht. Daß Schwankungen der Erddrehung von dieser Größenordnung durch meteorologische Einflüsse hervorgerufen werden können, habe ich bereits früher nachgewiesen[1]). In kalten Perioden wachsen die Gletscher an den Polen der Erde. Das in den Gletschern aufgestapelte Wasser wird dem Meere und damit den Äquatorgegenden entzogen. Dadurch wird das Trägheitsmoment der Erde kleiner, und die Rotationsgeschwindigkeit muß entsprechend steigen. Eine Veränderung der Dicke der polaren Gletscher um 15 m kann die ganzen beobachteten Zeitdifferenzen erklären.

Um nachzuweisen, ob tatsächlich unser Zeitmaß schwankt, oder ob sonstige Störungen in unserm Planetensystem die Ursache der Abweichungen bilden, müssen wir eine genaue Uhr haben. Daß die Genauigkeit der besten jetzigen astronomischen Pendeluhren hierzu nicht genügt, beweisen die letzten Veröffentlichungen der Sternwarte von Greenwich über die neuen Shortt-Uhren[2]). Dies sind die besten Uhren, über welche die Astronomie gegenwärtig verfügt.

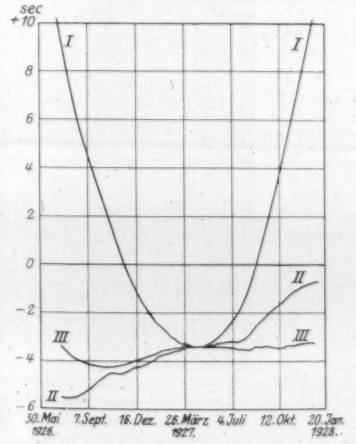


Fig. 1.

In Fig. 1 ist der Stand der Shorttuhr Nr. 3 vom Mai 1926 bis Januar 1928 dargestellt. Kurve I gibt den beobachteten, unverbesserten Uhrstand. Wir sehen daraus, daß dieser in den 20 Monaten der Beobachtung zweimal um 13 sec schwankt. Da eine Genauigkeit von 1 sec im Jahr nötig ist, um die etwaigen Schwankungen der Erddrehung nachzuweisen, so ist diese Uhr für solche Feinmessungen lange nicht ausreichend. Die auf der Figur dargestellten Kurven II und III werden später besprochen. Man erkennt aber auch, daß die Kurve I annähernd eine Parabel ist. Es muß also ein gesetzmäßiger, quadratischer Fehler bei der Uhr vorhanden sein.

Dieser Fehler klärt sich sofort auf, wenn man Fig. 2 betrachtet, welche den Gang der Uhr, berechnet von der Sternwarte Greenwich, für dieselbe Zeit darstellt. Kurve I gibt den unverbesserten Gang, während bei Kurve II eine Temperaturverbesserung nachträglich berechnet wurde. Man sieht, wie wenig der Temperaturfehler ausmacht. Dagegen bleibt der Gang nicht konstant, sondern wird stetig langsamer. Er ändert sich in der beobachteten Zeit von etwa −0,1 bis +0,1 sec im Tage. Da man eine Genauigkeit von $^1/_{300}$ sec im Tage benötigt, um Schwankungen in der Erddrehung nachzuweisen, so ist es klar, daß diese Uhr für solche Messungen nicht genügen kann. Die Sternwarte Greenwich hat durch die Kurve des Uhrganges eine gerade Linie gelegt, welche die wahrscheinliche Gangänderung der Uhr darstellt. Wir sehen daraus, daß der Uhrgang fast genau proportional mit der Zeit langsamer wird. Damit ist auch der quadratische Fehler im Uhrstand erklärt; denn dieser ist das Integral des Uhrganges, und man erhält also ein Fehlerglied:

$$\int c \cdot t \cdot dt = \frac{c}{2} t^2 .$$

Daß die Parabel ihren Nullpunkt in der Mitte des Beobachtungszeitraumes hat, liegt natürlich an

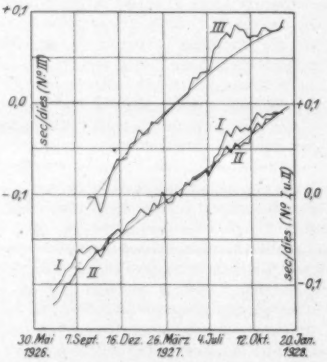


Fig. 2.

[1]) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. Geophys. 3, H. 2, 1927.

[2]) J. Jackson, M. A., D. Sc., and W. Bowyer, The Shortt Clocks at the Royal Observatory, Greenwich. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **88**, 465, 1928 und **89**, 239, 1929.

der Berechnungsweise von Greenwich, welche die Mittelwerte von Uhrgang und Uhrstand ihren Beobachtungen zugrunde gelegt hat. Die bisherigen Kurven bezogen sich alle auf die Shorttuhr Nr. 3. Auch von der später aufgestellten Shorttuhr Nr. 11 gibt Kurve III der Fig. 2 den unverbesserten Gang wieder. Von einer Temperaturverbesserung ist bei dieser Uhr abgesehen, da die Laufzeit der Uhr zu kurz war, um den Temperaturkoeffizienten des Pendels genau genug zu bestimmen. Man sieht auch an dieser Uhr, daß der Gang dauernd langsamer wird, und die Erscheinung ist sogar etwas stärker als bei der älteren Uhr Nr. 3. Greenwich hat hier als mittlere Gangänderung eine Kurve durchgelegt, nach der sich die Gangänderung im Laufe der Jahre etwas verringern sollte. Ich glaube aber, man könnte hier ebensogut eine gerade Linie für die mittlere Gangänderung rechtfertigen, denn die Beobachtungszeit ist noch zu kurz, um zwischen beiden Fällen zu entscheiden.

Die Beobachtung ergibt, daß die Uhren mit der Zeit langsamer gehen, d. h. aber, daß die Länge des Uhrpendels dauernd wächst. Berechnet man für Shorttuhr Nr. 3 aus der mittleren Gangänderung die entsprechende Pendelverlängerung, so erhält man 1 μ in 120 Tagen. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß die Länge des deutschen Normalmeters auf $^1/_{100}$ μ angegeben wird. Sie kann jedenfalls auf $^1/_{10}$ μ für mehrere Jahre hindurch garantiert werden. Viel genauere Werte wird man aber angeben können, wenn es gelungen ist, das Normalmeter in Wellenlängen des Lichtes auszuwerten, an welcher Aufgabe schon mehrere Jahre hindurch gearbeitet wird. Im Gegensatz hierzu ändert sich die Länge der besten Normalpendel um 1 μ in 120 Tagen! Man sieht daraus, wie weit die Genauigkeit der Zeitmessung gegenüber der Längenmessung im Rückstand ist. Herr Jackson nimmt in seinem oben erwähnten Artikel an, daß die Pendelverlängerung auf Veränderung des verwendeten Invarstahls zurückzuführen ist. Ich glaube jedoch nicht, daß bei gut gealtertem Material so große Veränderungen möglich sind. Die Pendelverlängerung kommt offenbar durch das Strecken der Aufhängefeder des Pendels, die bei verhältnismäßig großer Belastung viele tausendmale im Tage hin- und hergebogen wird. Würde man statt der Federaufhängung eine Schneidenaufhängung für das Pendel verwenden, so würde man ebenfalls eine dauernde Pendelverlängerung erhalten, da sich die Schneide im Laufe der Zeit abnützt. Eine Pendelverlängerung ist also nicht zu vermeiden.

Will man eine genaue Zeitmessung machen, so muß man ein Pendel bauen, dessen Schwingungszeit trotz der Pendelverlängerung konstant bleibt, d. h. die Schwingungszeit muß unabhängig sein von der Pendellänge. Den Weg hierzu habe ich bereits 1927 angegeben[1]). Bei einem Pendel sind folgende Größen zu unterscheiden:

l = mathematische Pendellänge, welche für ein Pendel mit einem Massenpunkt und masselosem Aufhängefaden gilt. Hierfür ergibt sich die Schwingungszeit:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}; \qquad (1)$$

a = physikalische Pendellänge, welche gleich dem Abstand des Schwerpunktes vom Aufhängepunkt ist. Die Schwingungszeit hierfür wird:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\varrho^2 + a^2}{ag}}; \qquad (2)$$

ϱ = Trägheitsradius des Pendels um den Schwerpunkt.

Durch ein Nachgeben der Pendelaufhängung ändert sich die physikalische Pendellänge. Damit die Schwingungszeit trotzdem konstant bleibt, muß man ein Pendel bauen nach der Bedingung:

$$\frac{\partial T}{\partial a} = 0. \qquad (3)$$

T wird in diesem Falle ein Minimum. Es berechnet sich hierfür:

$$a = \varrho; \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{2\varrho}{g}}; \quad l = 2\varrho. \qquad (4)$$

Die Schwingungszeit hängt in diesem Sonderfalle nur mehr von dem Trägheitsradius des verwendeten Pendelkörpers ab. Wir haben also tatsächlich die Forderung erfüllt, daß die Schwingungszeit unabhängig ist von der Pendellänge.

Betrachten wir nochmals auf Fig. 2 Kurve I und II, welche den Gang der Shorttuhr Nr. 3 darstellen. Würde man in diese Uhr statt des gewöhnlichen Uhrpendels ein Pendel nach meiner Berechnung einsetzen, so würde mit einem Schlag der große Gangfehler beseitigt sein; denn die dauernde Verlangsamung des Ganges fiele fort. Die schräg ansteigende Linie würde dann horizontal werden, und als Gangfehler blieben nur die kleinen Zacken in der Gangkurve und der Temperaturfehler übrig. Dieser letztere ist natürlich auch bei meinem neuen Pendel vorhanden, denn der Trägheitsradius ϱ ändert sich bei einer Ausdehnung des Materials. Die Beseitigung des Temperaturfehlers macht aber heute keine Schwierigkeiten mehr, da es Thermostaten gibt, welche die Temperatur des Uhrraumes sehr gut

1) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. Phys. 42, 547, 1927.

konstant halten. Ferner kann man durch fortlaufende Registrierung der Temperatur die letzten Reste der Temperaturfehler rechnerisch beseitigen. Die kleinen Zacken der Gangkurve kommen offenbar von Unregelmäßigkeiten des Pendelantriebes; doch sind auch alle Beobachtungsfehler darin enthalten. Diese Fehler sind aber klein und heben sich über längere Zeit großenteils heraus. Noch besser ersieht man aus Fig. 1, was mit meinem neuen „Ausgleichpendel" erreicht werden kann. Hier gibt Kurve I den Stand der Shorttuhr Nr. 3 wieder. J. Jackson, Greenwich, hat nun nach der Wahrscheinlichkeitstheorie berechnet, wie der Stand der Uhr gewesen wäre, wenn das Pendel seine Länge beibehalten hätte. Er erhielt Kurve II. Dann hat er noch die Temperaturverbesserung eingeführt, und es ergab sich Kurve III. Man sieht auch aus dieser Figur, wieviel die Längenänderung des Pendels ausmacht im Verhältnis zur Temperaturverbesserung. Aus Kurve III ersieht man aber

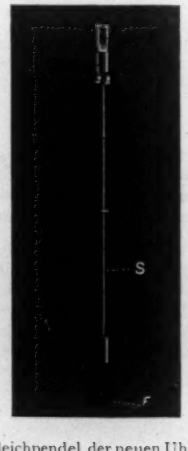


Fig. 3. Ausgleichpendel der neuen Uhr an der Sternwarte Göttingen. *S* Pendelstab, *A* Pendelgewicht, *B* Ausgleichsgewicht, *C* Aufhängeschneiden, *D* Reguliergewicht im Schwergewicht, *E* Magnet für den elektromagnetischen Antrieb, *F* Blende der photoelektrischen Synchronisierung.

auch, daß die Uhr tatsächlich auf 1 sec im Jahr genau ginge, wenn sie ein Pendel von konstanter Länge besäße. Man müßte also in die Shorttuhr ein Ausgleichpendel nach meinen Rechnungen einhängen; an einem Erfolg wäre dann nach den vorliegenden Beobachtungen von Greenwich nicht mehr zu zweifeln.

Nach der Minimumsbedingung der Gl. 3 habe ich eine neue Pendeluhr gebaut[1]), die in der Sternwarte der Universität Göttingen aufgestellt ist. Sie wurde von mir in der Zeitschrift für technische Physik beschrieben[2]). Das Ausgleichpendel, wie ich es nenne, ist in Fig. 3 dargestellt. Es besitzt zwei Pendelgewichte (*A* und *B*) an den Enden der Pendelstange (*S*). Diese beiden Gewichte sind so berechnet, daß $\varrho = l/2$ wird, wie dies Gl. 4 fordert. Da es sich um ein Sekundenpendel handelt, so muß $\varrho \approx 50$ cm sein. Das Pendel ist in Schneiden (*C*) aufgehängt. Der Abstand der Schneide vom Schwerpunkt (*D*) ist gleich ϱ gemacht, damit die Gl. 4 ($a = \varrho$) erfüllt ist. Im Schwerpunkt ist ein kleines Gewicht (*D*) angebracht, mit dem man die Größe von ϱ regulieren kann. Ein Uhrwerk ist nicht vorhanden. Der Antrieb wird elektromagnetisch erteilt (Magnet *E*). Der Gang der Arbeitsuhr wird mittelst eines Lichtstrahles durch die Blende (*F*) berichtigt.

Zur Zeit mache ich Versuche in der Göttinger Sternwarte mit dieser neuen Uhr, um deren Betriebssicherheit und Genauigkeit festzustellen. Erst nach Abschluß dieser Versuche, die sich natürlich über Jahre hinziehen werden, wird man zahlenmäßige Angaben über die Genauigkeit der Uhr machen können. Doch bin ich überzeugt, daß diese Versuche günstig verlaufen werden und somit die Astronomen durch das „Ausgleichpendel" ein genaues Zeitmaß erhalten werden.

1) Die Mittel wurden mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

2) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 392, 1929.

Arthur Korn (Berlin-Charlottenburg), Wellenmechanik und universelle Schwingungen.

Anschließend an einen Vortrag, den ich in jüngster Zeit in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin gehalten habe, möchte ich zunächst daran erinnern, daß ich der Grundgleichung der Schrödingerschen Wellenmechanik

$$\Delta \Phi_j + (K_j - \beta \psi)\Phi_j = 0, \qquad (1)$$

(β gegebene positive Konstante)

für Korpuskeln, deren Bewegung durch die Gleichungen der klassischen Mechanik

$$m \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \ldots, \qquad (2)$$

bestimmt wird, den folgenden mechanischen Sinn gegeben habe:

Die für den Fall, daß die Kräftefunktion ψ explizite von t frei ist, mit (2) äquivalente Hamil-

ton-Jacobische Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2}m\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\}=-\psi+\text{const} \tag{3}$$

für die Funktion φ, als deren partielle Ableitungen sich u, v, w, die Geschwindigkeitskomponenten, darstellen, muß in konkreten Fällen eine kleine Modifikation erleiden, wenn man die in der klassischen Mechanik als starr betrachteten Korpuskeln als schwach kompressible Teilchen behandelt, für welche die hydrodynamischen Gleichungen

$$\mu\frac{du}{dt}=-\mu\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial p}{\partial x},\ \ldots, \tag{4}$$

und die Zustandsgleichung

$$p=c\mu \qquad (c \text{ konstant}) \tag{5}$$

anzusetzen sind, unter der Voraussetzung, daß auf jedes Element $\mu d\tau$ des Teilchens die Kraftkomponenten

$$-\mu\frac{\partial\varphi}{\partial x}d\tau,\ \ldots,$$

wirken, die in gegebenen Fällen übrigens auch besonders mechanisch zu interpretieren sind.

Man erhält, bei Voraussetzung eines wirbellosen Mediums, für das Geschwindigkeitspotential φ, als deren Ableitungen u, v, w zu gelten haben:

$$u=\frac{\partial\varphi}{\partial x},\ \ldots, \tag{6}$$

die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}+\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\}=-\Psi+c\int_t\Delta\varphi\,dt, \tag{7}$$

welche als Ersatz der Hamilton-Jacobischen Gleichung anzusehen ist; die untere Grenze des Integrals rechts ist absichtlich fortgelassen, da immer mit einer willkürlichen additiven Konstanten zu rechnen ist, welche erst durch Anfangsbedingungen ihre völlige Bestimmung findet.

Man kann nun zu Lösungen der obigen Differentialgleichung in folgender Weise gelangen: Man bestimmt zunächst eine Lösung, wie sie in der klassischen Mechanik auftritt, für die einfachere Gleichung

$$\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial z}\right)^2\right\}=-\Psi+\text{const} \tag{8}$$

und berechnet nun Lösungen

$$\varphi=\varphi_0+\chi \tag{9}$$

der genaueren Gleichung (7), unter der Voraussetzung, daß nun χ nicht mehr explizite von t frei ist, daß aber die ersten Ableitungen von χ gegen die ersten Ableitungen von φ_0 im allgemeinen sehr klein sind.

Wenn dieser Weg gangbar ist, so ergibt sich offenbar das Resultat, daß sich zu den Bewegungen der klassischen Mechanik noch kleine Bewegungen superponieren werden, welche durch die Funktion χ bestimmt sind.

Für die Funktion χ ergibt sich nun die lineare Gleichung

$$\frac{\partial\chi}{dt}+\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}\frac{\partial\chi}{\partial x}+\frac{\partial\varphi_0}{\partial y}\frac{\partial\chi}{\partial y}+\frac{\partial\varphi_0}{\partial z}\frac{\partial\chi}{\partial z}=c\int_t\Delta\chi\,dt, \tag{10}$$

und wir können die allgemeine Lösung in der folgenden Form ansetzen:

$$\chi=\sum_j\mathfrak{F}_j(x,y,z)\,e^{\alpha_j t}=\sum_j e^{\frac{\alpha_j}{2c}t}\Phi_j(x,y,z)e^{\sigma_j t}, \tag{11}$$

wobei die Funktionen $\Phi_j(x,y,z)$ der Differentialgleichung

$$\Delta\Phi_j-\frac{\sigma_j^2}{c}\Phi_j+\frac{\sigma_j^2}{4c^2}\Psi\Phi_j=0 \tag{12}$$

und gewissen Grenzbedingungen zu genügen haben.

Wir erkennen hier bereits die Verwandtschaft mit der Schrödingerschen Wellengleichung, die zu einer völligen Übereinstimmung führt, wenn wir noch

$$c=\alpha\frac{\sigma_j}{i}=\alpha\nu_j \tag{13}$$

(α reelle, universelle Konstante, ν_j reelle Konstante, Frequenz der betreffenden Eigenschwingung) ansetzen.

Der Ansatz (13), der zu der Zustandsgleichung

$$p=\alpha\nu_j\cdot\mu \tag{14}$$

im Resonanzfalle führt, ist in den meisten Fällen, welche in der Wellenmechanik betrachtet werden, der einzige Resonanzfall, es gibt aber gewisse Ausnahmen, auf die ich hier ganz kurz eingehen will, im besonderen der Fall des kräftefreien Feldes, in welchem die Gleichung (12) in der Form

$$\Delta\Phi_j-\frac{\sigma_j^2}{c}\Phi_j=0 \tag{15}$$

geschrieben werden kann. Für den Fall der Resonanz muß

$$\sigma_j=i\nu_j \tag{16}$$

und

$$\Delta\Phi_j+\frac{\nu_j^2}{c}\Phi_j=0 \tag{17}$$

sein. Wir sehen, daß in diesem Fall keine Relation für c, wie die Gleichung (13), vorgeschrieben ist, c kann hier, wie in dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz, mit der absoluten Temperatur proportional gesetzt werden.

Im kräftefreien Felde kann also alles genau so sein, wie in der gewöhnlichen Gastheorie, es

kann aber auch z. B. der Fall

$$c = av_j \qquad (18)$$

in Betracht gezogen werden; es ergeben sich für die beiden Fälle verschiedene Frequenzreihen[1]). Die eine Zahlenreihe wächst der anderen gegenüber quadratisch.

Wir sehen also, daß mehrere Möglichkeiten vorhanden sind; Eigenschwingungen der ersten Art, in welchem c die gewöhnliche Konstante des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes ist, sind die früher von mir betrachteten universellen Schwingungen, als deren Folge wir die scheinbaren Fernwirkungen der Gravitation und andere scheinbare Fernkräfte erklären können; Eigenschwingungen der zweiten Art werden wir zweckmäßig für andere intermolekulare Kräfte heranziehen können, für welche die Wellenmechanik zuständig ist.

1) Die sich nicht bloß um additive Konstanten unterscheiden. Während die universellen Schwingungen ohne Rücksicht auf andere Bewegungen mit ziemlich großen Energien auftreten können, sind die Schwingungen der zweiten Art im allgemeinen nur Trabanten anderer sehr rascher Bewegungen.

E. Lohr (Brünn), Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie.

An der Stätte, wo mein Vorgänger an unserer Brünner Hochschule Gustav Jaumann, als Schüler und Assistent Ernst Machs und später als Professor der Experimentalphysik und der Physikalischen Chemie wirkte, sei es mir gestattet, soweit das die Kürze der mir zur Verfügung stehenden Zeit zuläßt, einige Worte über die Entwicklungsmöglichkeiten der von ihm begründeten Kontinuitätstheorie zu sagen. Unter „Kontinuitätstheorie" wollte Jaumann jene Richtung der theoretischen Physik verstanden wissen, „welche die sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze darzustellen sich zur Aufgabe macht, ohne Hypothesen über die korpuskulare Struktur der Materie oder gar Elektronenhypothesen heranzuziehen"[1]). Jaumann begann sein theoretisches Schaffen (1895) mit einer Undulationstheorie der Kathodenstrahlen. Er nimmt den Maxwellschen Gleichungen ihren linearen Charakter, indem er ε und μ, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität, als Funktionen neuer „stofflicher" Variablen σ, τ auffaßt. Für diese stofflichen Variablen prägt er neue Differentialgesetze, wobei er sich von Analogien aus dem Gebiete der Schallwellen leiten läßt. Später erkennt er, daß σ und τ Dyaden (Tensoren) sein müssen, um eine, nicht nur für die als elektrostoffliche Longitudinalwellen gedeuteten Kathodenstrahlen, sondern auch für die Transversalwellen (Lichtwellen) wirksame Verkoppelung mit den elektromagnetischen Gleichungen zu ermöglichen, und so die Erscheinungen der Dispersion, Drehung der Polarisationsebene usf. zu erklären. Die Theorie wird dann noch durch weitere Gleichungsgruppen vervollständigt, so insbesonders durch die chemischen Dichtegleichungen, durch die Bewegungsgleichung, die Wärmegleichung, die Gravitationsgleichung. Von dem gesamten Gleichungssystem wird energetische und entropische Geschlossenheit gefordert, d. h. sie müssen so gebaut sein, daß sie ohne weitere Voraussetzungen die Deduktion der Differentialformen des Energie- und Entropiesatzes gestatten. Nachdem ich seit 1911 durch eine Reihe von Einzeluntersuchungen an der Entwicklung der Kontinuitätstheorie mitgearbeitet hatte, empfand ich auch die Notwendigkeit, mir über die von Jaumann intuitiv eingeschlagenen Wege methodologisch Rechenschaft zu geben[1]). Diese Notwendigkeit scheint mir angesichts der Krisis in der gesamten theoretischen Physik heute mehr denn je gegeben.

Außer allem Zweifel steht meines Erachtens, daß nur eine im dreidimensionalen Raume beharrende Kontinuumstheorie eine endgültig befriedigende, weil adäquate theoretische Ordnung des erfahrungsmäßig Gegebenen zu erzeugen imstande ist. Wir erleben die Naturerscheinungen nun einmal im dreidimensionalen Kontinuum unserer Raumanschauung, und ich vermag nicht einzusehen, inwiefern diese Raumanschauung weniger wesentlich für unsere ganze Geistigkeit sein sollte, als etwa die Formen unseres logisch-begrifflichen Denkens.

Wir wollen aber nunmehr die Frage zu beantworten versuchen: Welche Züge der von Jaumann begründeten Kontinuitätstheorie sind für jede Kontinuumstheorie konstitutiv, und welche können ohne Gefährdung der methodologischen Reinheit gegebenenfalls abgeändert werden? Wahrhaft konstitutiv für jede Kontinuumstheorie erscheint mir, wie es ja auch Jaumann schon betonte, die Beschreibung aller physikalisch-chemischen Erscheinungen lediglich durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze, welche

1) G. Jaumann, „Physik der kontinuierlichen Medien". Wiener Denkschr. **95**, 461, 1918.

1) E. Lohr, „Atomismus und Kontinuitätstheorie in der neuzeitlichen Physik". Teubner 1926 und „Die Kontinuumsauffassung in der Physik". Scientia 1929, S. 13.

die zeitlichen Änderungen sämtlicher Zustandsvariablen durch den Augenblickszustand in dem betreffenden Raumpunkte und dessen differentieller Umgebung (einen isolierten Raumpunkt gibt es eben nicht) eindeutig bestimmen.

Natürlich kann es in solch einem stetig zusammenhängenden, eigenschaftsbegabten Raumkontinuum keine Fremdkörper, sondern nur relativ stabile Zustandsstrukturen geben, und es muß dann sinngemäß an die Stelle des Bewegungsbegriffes jener Fremdkörper der Begriff der räumlichen Fortpflanzung dieser Zustandsstrukturen treten. Das ist nichts so Absonderliches! Wären etwa die σ_k Zustandsvariable und

$$\frac{\partial \sigma_k}{\partial t} + \mathfrak{w} \cdot \nabla \sigma_k + f_k(\sigma_1, \sigma_2, .. \nabla \sigma_1, ..) = 0 \quad (1)$$

deren Differentialgesetze (t ist die Zeit, ∇ der Hamiltonsche Operator), so würde das Verschwinden aller in den f_k zusammengefaßten Glieder als rein mathematische Folge ergeben, daß sich der durch die Intensitäten der betreffenden σ_k charakterisierte Gesamtzustand mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ unverändert durch den Raum fortpflanzt, ohne daß $\mathfrak{w}$ von vornherein als Geschwindigkeitsvektor bezeichnet werden müßte. — Wichtig ist auch, daß sich verschiedene Zustandsgrößen am gleichen Orte und zur gleichen Zeit sehr wohl mit verschiedener Geschwindigkeit ausbreiten können. Da die Zustandsvariablen zur Beschreibung des gesamten Geschehens ausreichen müssen, können in den Differentialgesetzen, welche die zeitlichen Ableitungen bestimmen, außer diesen Zustandsvariablen und deren von der Wahl des Koordinatensystemes unabhängigen räumlichen Ableitungen nur noch universelle Konstanten auftreten, welche wegen der Isotropie des Raumes skalare Größen sein müssen. Soll das Naturgeschehen (bei gegebenen Randwerten) durch den Momentanzustand eindeutig bestimmt sein, so muß die zeitliche Ableitung der betreffenden Zustandsvariablen von erster Ordnung sein und linear in dem Differentialgesetze auftreten. Mehr über die spezielle Form der Differentialgesetze a priori, lediglich vermöge der Kontinuumsauffassung als solcher auszusagen, ist wohl nicht möglich. Schon die Forderung der energetischen Geschlossenheit ist natürlich kein Spezifikum der Kontinuumstheorie mehr, und dasselbe gilt auch von der Forderung der entropischen Geschlossenheit. Es gibt also von vornherein noch fast unbegrenzte Möglichkeiten für die Ausbildung der Kontinuumstheorie. Die oberste Forderung für die konkrete Gestaltung der Differentialgesetze wird sein, daß sie eine einheitliche, einfache, ungezwungene Ordnung und Beherrschung des Naturgeschehens ermöglichen sollen.

Der Weg, den Jaumann zur Erreichung dieses Zieles wählte, und auf dem ich ihm nachfolgte, nahm seinen Ausgang von auf bestimmten Gebieten schon bewährten Differentialgesetzen (Maxwell-Hertzsche Gleichungen, Bewegungsgleichung der Hydrodynamik und Elastizität, Wärmeleitungsgleichung, Diffusionsgleichung usf.), sie wurden ergänzt und verallgemeinert, wo es notwendig war; in möglichster Analogie zu ihnen wurden neue Differentialgesetze geschaffen, wo die Einführung weiterer Zustandsvariablen unvermeidlich schien; schließlich wurde das ganze System dieser Differentialgesetze zu einem energetisch und entropisch geschlossenen zusammengeschweißt.

So natürlich dieser Weg auch vom kontinuitätstheoretischen Standpunkte aus erscheinen muß, und so achtunggebietend die auf diesem Wege erzielten, leider so wenig allgemein bekannten Erfolge zweifellos sind, darf doch nicht übersehen werden, daß gerade er notwendig an allen jenen Tatsachen der Physik und Chemie vorüberführen mußte, welche in engstem Zusammenhange mit korpuskulartheoretischen Vorstellungen aufgefunden wurden. Die große Frage, von deren Beantwortung die Zukunft der Kontinuumstheorie und mit dieser meiner persönlichen Überzeugung nach auch die der theoretischen Physik überhaupt abhängt, lautet: In welcher Form vermag die Kontinuumstheorie in einer ihr adäquaten Weise alles „Korpuskulare" und „Quantenhafte" aufzunehmen? Vergleichen wir, um der Antwort näher zu kommen, die kontinuitätstheoretische mit der korpuskulartheoretischen Dispersionstheorie. Im ersten Falle sind die Differentialgesetze der stofflichen Zustandsvariablen, im zweiten die Bewegungsgleichungen der Ionen mit den elektromagnetischen Gleichungen gekoppelt. In beiden Fällen spielen die Eigenfrequenzen die entscheidende Rolle. Nun kommen die Eigenfrequenzen der stofflichen Gleichungspaare bei Jaumann durch die Verkoppelung je zweier Gleichungen eines Paares zustande:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} - p\tau + \cdots &= 0 \\ \frac{\partial \tau}{\partial t} + p\sigma + \cdots &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Je stärker die durch p gegebene Koppelung, um so höher die Eigenfrequenz; ganz ähnlich handelt es sich auch in der Korpuskulartheorie um eine stärkere oder schwächere Bindung der Ionen. Ein freies Ion (Elektron), eine einzelne, ungekoppelte Differentialgleichung erster Ordnung definieren gleicherweise noch keine Eigenschwingung. Es liegt der Gedanke nahe, das

einzelne Ion bzw. allgemein die einzelne Korpuskel und letzten Endes das einzelne Elektron bzw. Proton, natürlich nur soweit sie als solche jeweils physikalische Bedeutung besitzen, in der Kontinuumstheorie durch je eine stoffliche Differentialgleichung zu charakterisieren und alles weitere materielle Geschehen durch die Art der Verkoppelung dieser Differentialgesetze zu erklären. Das ist natürlich ein Programm, zu dessen Verwirklichung zunächst die Form der Jaumannschen stofflichen Gleichungspaare verlassen und durch im allgemeinen viel komplizierter verkoppelte Systeme von zahlreichen stofflichen Gleichungen ersetzt werden muß. Es wird sich dabei nicht nur um skalare, sondern um dyadische usf., insbesondere aber um vektorische Differentialgesetze handeln. Man kann sich dann in grundsätzlich gleicher Weise wie das in der klassischen Korpuskulartheorie geschah, etwa über die Eigenfrequenzen eines „dreiatomigen Moleküls" Rechenschaft geben. Besteht doch der mathematische Niederschlag des atomistischen Modells auch nur in untereinander verkoppelten Differentialgesetzen; der entscheidende Unterschied aber, daß es sich einmal um periodische Intensitätsschwankungen von Zustandsvariablen, das anderemal um periodische Korpuskularbewegungen im Raume handelt, tritt hier, da in diesem Falle die Annahme räumlicher Bewegungen mit den Tatsachen gar nichts zu tun hat, überhaupt nicht in Erscheinung. Ein nächster Schritt in Weiterverfolgung dieser Gedanken führt dazu, Jaumanns stoffliche Differentialgesetze, die ja nunmehr das durch die korpuskularen Vorstellungen repräsentierte Naturgeschehen kontinuitätstheoretisch wiedergeben sollen, wenigstens versuchsweise, unmittelbar in der Form der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen einer Korpuskel anzuschreiben:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}}\\
&\frac{\partial \mathfrak{w}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = -s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}}\\
&\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla\cdot(\varrho\,\mathfrak{w}) = 0\,.
\end{aligned} \tag{3}$$

Wir benutzen die Gibbs-Jaumannsche Schreibweise, also:

$$\mathfrak{w}\cdot\nabla\,; = \mathfrak{w}_x\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{w}_y\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{w}_z\frac{\partial}{\partial z}\,;$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}} = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_x}\mathfrak{i} + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_y}\mathfrak{j} + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_z}\mathfrak{k} \quad \text{u. s. f.}$$

x, y, z sind die Raumkoordinaten, $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ den Achsen parallele Einheitsvektoren. $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{w}$ bedeuten hier vektorische Zustandsvariable, s eine beliebige skalare Zustandsfunktion, ϱ die Dichte, U die Energie pro Volumeinheit.

Gilt noch

$$\varrho\frac{\partial U}{\partial \varrho} = U, \tag{4}$$

so folgt aus (3), wenn wir der Reihe nach mit $\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}}$, $\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}}$, $\frac{\partial U}{\partial \varrho}$ multiplizieren und dann addieren, der Energiesatz in der Form:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \nabla\cdot(U\,\mathfrak{w}) = 0. \tag{5}$$

Mit

$$\varrho\,\mathfrak{w} = \mathfrak{p}\ \text{(Impuls)} \tag{6}$$

lauten die ersten beiden der Gleichungen (3)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = \varrho s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}}\\
&\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t} + \nabla\cdot(\mathfrak{w};\mathfrak{p}) = -\varrho s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}},
\end{aligned} \tag{3'}$$

welche für $\varrho s = 1$ den kanonischen Gleichungen formal vollkommen entsprechen. Entscheidend ist, daß hier $\mathfrak{x}$ eine Zustandsvariable, also nicht den Ortsvektor bedeutet[1]). Aus der Dichtegleichung in (3) und der Energiegleichung (5) erkennt man leicht, daß die Zustandsvariable $\mathfrak{w}$ die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher sich Massen bzw. Energieelemente durch den Raum fortpflanzen.

Handelt es sich um zwei miteinander verkoppelte „Korpuskeln", etwa um Kern und Elektron, so wird korpuskulartheoretisch gesprochen deren potentielle Energie von ihrem gegenseitigen Abstande abhängen. Läßt man sich von der formalen Analogie führen, so wird man jetzt jeder Korpuskel eine komplette Gleichungsgruppe (3) zuweisen und die potentielle Energie als Funktion von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ ansetzen. Berücksichtigen wir noch die Verkoppelung mit den elektromagnetischen Gleichungen und unterscheiden die beiden Gruppen durch Indizes, so können wir etwa schreiben

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{x}_i}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x}_i = s_i\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_i}\\
&\frac{\partial \mathfrak{w}_i}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{w}_i = -s_i\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}_i} + g_i\left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c}\times\mathfrak{m}\right)\\
&\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \nabla\cdot(\mathfrak{w}\,\varrho_i) = 0\,.
\end{aligned} \tag{7 i}$$

Für $i = 1, 2$.

1) Es ist sehr interessant, daß W. Heisenberg und W. Pauli kürzlich in ganz anderem Zusammenhange auch dazu kamen, die kanonischen Koordinaten q_k als Raum-Zeitfunktionen aufzufassen. Vgl. Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

$\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{m}$ bedeuten den elektrischen und magnetischen Vektor, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, während g_i eine zunächst noch verfügbare skalare Zustandsfunktion ist. Definieren wir die gemeinsame Ausbreitungsgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$ durch

$$\varrho \mathfrak{w} = \varrho_1 \mathfrak{w}_1 + \varrho_2 \mathfrak{w}_2; \quad \varrho = \varrho_1 + \varrho_2 \tag{8}$$

so wird der Energiesatz jedenfalls erfüllt, wenn die Energie pro Volumeinheit

$$U = \frac{1}{2} \varrho \mathfrak{w}^2 + \varrho V(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) \tag{9}$$

ist, worin V eine skalare Funktion der „Abstände" $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ bedeutet. Die Koppelungsglieder $g_i \left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c} \times \mathfrak{m} \right)$ müssen natürlich durch ein Glied

$$\mathfrak{w} \sum_i g_i \varrho_i \tag{10}$$

in der elektrischen Gleichung energetisch kompensiert werden.

Aus den Gleichungen (7i) folgt nun mit Berücksichtigung des Ansatzes (9) leicht:

$$\frac{\partial (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)}{\partial t} + \mathfrak{w} \cdot \nabla; (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) = (s_1 \varrho_1 - s_2 \varrho_2) \mathfrak{w} \tag{11}$$

$$\varrho \left[\frac{\partial \mathfrak{w}}{\partial t} + \mathfrak{w} \cdot \nabla; \mathfrak{w} \right] + (s_1 \varrho_1 - s_2 \varrho_2) \frac{\partial U}{\partial (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)} = \sum_i \varrho_i g_i \left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c} \times \mathfrak{m} \right).$$

Handelt es sich um einen Bereich, in dem die Zustandsvariablen als räumlich konstant angesehen werden können, so sind die ϱ_i nach (7i) auch zeitlich konstant und man erhält, wenn man noch den einfachsten Ansatz

$$V = \frac{1}{2} a^2 (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 \tag{12}$$

macht, die s_i als Konstanten behandelt und das Koppelungsglied wegläßt, aus (11)

$$\frac{\partial^2 (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)}{\partial t^2} + (a s_1 \varrho_1 - a s_2 \varrho_2)^2 (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) = 0. \tag{13}$$

Die Eigenfrequenzen sind hier demnach durch die Differenz zweier Terme bestimmt, wie es dem Ritzschen Kombinationsprinzip entspricht. Da nach (11) die zeitliche Ableitung von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ den Vektor $\mathfrak{w}$ bestimmt, werden vermöge des Koppelungsgliedes (10) gerade diese Eigenfrequenzen emittiert, und auch für die Dispersion maßgebend sein.

Über eine mögliche Verknüpfung dieser Ansätze mit der Schrödingerschen Wellengleichung vermag ich noch nichts Bestimmtes zu sagen. Wiederholt man die Gedankengänge, welche über die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung zu der Schrödingergleichung führen, so liegt es vom Standpunkte unserer Ansätze nahe, an die Stelle der Differentialquotienten nach den Ortskoordinaten des drei—n dimensionalen Konfigurationsraumes die Differentialquotienten nach den Zustandsvariablen $\mathfrak{x}_i$ treten zu lassen, wodurch das so unerfreuliche Verlassen unseres dreidimensionalen Anschauungsraumes jedenfalls vermieden wird. In unserem speziellen Falle hätten die Eigenwerte der Schrödingergleichung die Größen $a\, s_i\, \varrho_i$ zu bestimmen, welche, da die s_i noch beliebige Zustandsgrößen sein können, natürlich nicht von den ϱ_i abzuhängen brauchen. — Es wäre nicht undenkbar, die Schrödingersche Wellengleichung lediglich zur Festlegung der unter bestimmten Bedingungen möglichen, in den eigentlichen Nahewirkungsgesetzen zunächst frei verfügbaren Materialkonstanten bzw. Materialfunktionen zu benutzen. Auch in diesem Falle hätte man sich noch zu entscheiden, ob man jedem Eigenwert eine Gleichungsgruppe (7i) zuschreiben und demnach stets mit unendlich vielen Gleichungsgruppen arbeiten will, ähnlich wie es die Quantenmechanik im Rahmen ihres Matrizenkalküls tut, oder ob man sich z. B. im Falle des „Wasserstoffatoms", mit einem Gruppenpaare (7i) begnügt und dann das Auftreten unendlich vieler Eigenfrequenzen durch einen entsprechenden nichtlinearen Charakter dieser Differentialgesetze erzwingt. Als extremste Annahme kämen für die Größen $a\, s_i\, \varrho_i$ unseres Beispieles geeignet gewählte Treppenfunktionen von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ in Frage[1]). Mir erscheint es als das Naturgemäße, an je einer nichtlinearen Gleichungsgruppe für jede „Korpuskel" festzuhalten. Diese Gleichungsgruppen können untereinander mannigfach verkoppelt sein, beispielsweise auch durch „Dämpfungsglieder" von der Form:

$$\mathfrak{w}_i\, b\, \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_k} \cdot \mathfrak{w}_k \text{ in der Gleichung für } \mathfrak{w}_i \text{ und}$$

$$-\mathfrak{w}_k\, b\, \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_i} \cdot \mathfrak{w}_i \text{ in der Gleichung für } \mathfrak{w}_k,$$

welche Glieder sich bei der Bildung der Energiegleichung gegenseitig wegheben, und zwar für jeden Wert der skalaren Zustandsfunktion b. Selbstverständlich können in dieser programma-

1) Es sei angemerkt, daß der Ansatz 9, unbeschadet des Zutreffens unserer Folgerungen, so erweitert werden kann, daß gerade dann, wenn s_1 und s_2 entgegengesetztes Vorzeichen annehmen, die „kinetische" Energie in die beiden Teilbeträge $\frac{1}{2} \varrho_1 \mathfrak{w}_1^2 + \frac{1}{2} \varrho_2 \mathfrak{w}_2^2$ zerfällt; was insofern nicht uninteressant ist, als der Vorzeichenwechsel eines s_i in der Quantentheorie dem Auftreten von Hyperbelbahnen entspricht.

tischen Darstellung nicht alle Möglichkeiten durchgesprochen werden; wichtig scheint mir aber der Begriff des „Stoßes" zwischen Differentialgesetzen. Von einem solchen Stoße werden wir sinngemäß zu sprechen haben, wenn ein Koppelungsglied so beschaffen ist, daß es nur unter besonderen Bedingungen für kurze Zeit von o merklich verschiedene Werte annimmt. Der Begriff der Stoßkoppelung ist ja vom Wienschen Löschfunkensender her bekannt, findet sich in anderem Zusammenhange übrigens auch schon bei Jaumann. Bei dieser Art der Verkoppelung hat man den Vorteil, analog wie bei Stoßvorgängen zwischen Körpern, ohne explizite Kenntnis der betreffenden Koppelungsglieder, lediglich auf Grund von allgemeinen Erhaltungssätzen Aussagen über den Zustand nach dem Stoße machen zu können, wenn der Zustand vor dem Stoße bekannt ist. Wenn wir die formale Analogie, welche sich in der Annahme, daß die potentielle Energie zweier gekoppelter Gleichungsgruppen nur von der Differenz $\chi_1 - \chi_2$ abhängt, ganz gut bewährt hat, weiterverfolgen, so wäre zu erwarten, daß eine Stoßkoppelung zwischen zwei Gleichungsgruppen i und k dann wirksam wird, wenn in dem betreffenden Raum-Zeitpunkte $\chi_i = \chi_k$ wird. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Stoßkoppelung berufen sein könnte, manches Quantenhafte im physikalischen Geschehen zu erklären.

Ich eile zum Schlusse, muß aber wenigstens einen Punkt noch kurz berühren. Die Jaumannsche Kontinuitätstheorie faßt die Temperatur als eine der Zustandsvariablen auf und fordert demgemäß die exakte Gültigkeit des Entropiesatzes. Ob man nun dieser Eigenart der Jaumannschen Theorie sympathisch oder antipathisch gegenübersteht, so darf keinesfalls außer acht gelassen werden, daß sie für eine Kontinuumstheorie an sich nicht konstitutiv ist. Nichts hindert uns, eine elementare Unordnung in der Intensitäts- und Richtungsverteilung der Zustandsvariablen anzunehmen und hierdurch die Voraussetzung für die Anwendbarkeit statistischer Methoden zu schaffen, man denke etwa an den analogen Fall der Hohlraumstrahlung. Erweist sich der hier versuchsweise betretene Weg des Aufsaugens der korpuskulartheoretischen Systematik in die Kontinuumstheorie weiterhin als fruchtbar, so wird möglicherweise auch die „kinetische" bzw. statistische Theorie der Wärme in irgendeiner geeigneten Fassung mit übernommen werden müssen.

Wie ich eingangs erwähnte, begann Jaumann seine kontinuitätstheoretischen Arbeiten mit einer Undulationstheorie der Kathodenstrahlen. Diese vermochte den kohärenten Ladungsstrom, die elektrische und magnetische Ablenkbarkeit und vieles andere grundsätzlich zu erklären, auch die Beugung der „Korpuskularstrahlen" folgt natürlich ohne weiteres. Auch dieser Teil der Theorie bedarf jedoch des weiteren Ausbaues. Und zwar glaube ich, daß die betreffenden Differentialgesetze so beschaffen sein müssen, daß aus ihnen eine der durch die „Beschleunigung" im elektrischen Felde bewirkten „kinetischen" Energie proportionale Frequenz dieser Wellen folgt. Ich möchte aber heute auf meine diesbezüglichen Ansätze noch nicht näher eingehen.

Ludwig Flamm (Wien), Wellenpartikel.

Die Wellenmechanik hat sich heute vollends nur zu einer Statistik der atomaren Prozesse entwickelt. Dies entspricht nicht den ursprünglichen Absichten ihrer Begründer L. de Broglie und E. Schrödinger. Diese wollten die elementaren Partikel aus Materiewellen aufbauen. Mit der Frage der Brauchbarkeit solcher Wellenpartikel beschäftigten sich noch in letzter Zeit die Arbeiten: Walter Wessel, Zur Frage der Wellengruppen in der Atommechanik[1]) und Ludwig Flamm, Wellengruppe und Wellenpaket[2]). Man sieht die Versuche, brauchbare Wellenpartikel zu konstruieren, heute im allgemeinen als aussichtslos an.

Der Grund der bisherigen Mißerfolge ist aber wohl nur darin zu sehen, daß man für die das Wellenpartikel aufbauenden Wellen die Gültigkeit der Schrödingerschen Wellengleichung voraussetzte. Diese partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung enthält aber ebenso wie ihre Weiterentwicklung zu dem Diracschen System von Differentialgleichungen erster Ordnung bereits die Konstanten des fertigen Partikels und die Wirkung des Feldes auf das Gesamtpartikel. Eine nur von der Wirkung von Wellen auf Wellen ausgehende fundamentale Wellenmechanik, die bisher nicht existiert, könnte logischerweise wohl eher die Grundlage abgeben, auf der das Problem des Wellenpartikels in Angriff zu nehmen wäre.

So muß es z. B. durch einen geeigneten Ansatz einer Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit vom Betrag der Wellenfunktion möglich sein, zu einem Eigenwertproblem zu gelangen, welches stationäre Wellenpartikel liefert. In mechanischer Deutung läuft dies auf innere Kräfte hinaus, welche das Wellenpartikel zusammen-

1) Jenaer Habilitationsschrift, Wolfenbüttel.
2) Physik. Zeitschr. **29**, 927, 1928.

halten. Es ist zu erwarten, auf diese Weise Wellenpartikel mit scharfer Frequenz zu erhalten, mit und ohne Singularität im Zentrum.

Daß man dem Elektron eine derartige Struktur zuzuschreiben hat, dafür spricht meines Erachtens die optisch-mechanische Analogie. Den Spin-Effekt der Elektronen pflegt man heute in Parallele zu setzen zur Polarisation des Lichtes. Man zerlegt das Licht meist in linearpolarisierte Komponenten, in manchen Fällen praktischer in zirkularpolarisierte Komponenten. Die linearen und zirkularen Schwingungen sind einander äquivalent. Es ist allbekannt, daß gekreuzte, $\frac{\pi}{2}$-phasenverschobene lineare Schwingungen eine zirkulare Schwingung zusammensetzen und daß andererseits entgegengesetzte zirkulare Schwingungen eine lineare Schwingung ergeben. Nach der Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit sollte der Elektronenspin in einer Drallbewegung des Elektrons bestehen. Wellenmechanisch passender wird man auch hier von einer zirkularen Schwingung sprechen, die man auf die Wirksamkeit innerer Kräfte zurückzuführen hätte. Das kommt darauf hinaus, die Materiepartikel ebenso als Oszillatoren aufzufassen, in die man in der älteren Quantentheorie das Licht oft zerlegt hat, was rein formal auf die Materiewellen bereits übertragen worden ist (Dirac-Jordan-Klein).

Aus den geschilderten Gründen halte ich es für voreilig, wenn man die Brauchbarkeit der Wellenpartikelvorstellung kurzerhand ablehnt, wie es so häufig geschieht. Bevor das Problem der Materiequanten nicht restlos geklärt ist, sollte man die dargelegten Möglichkeiten im Auge behalten.

B. Hostinský (Brünn), Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung.

1. In einem geschlossenen Gefäß, das ganz mit homogener Flüssigkeit gefüllt ist, befindet sich ein kleiner Körper („beweglicher Punkt"), der durch Molekularstöße bewegt wird. Läßt man an den Wänden des Gefäßes verschiedene physikalische Bedingungen zu (bewegliche Punkte können dort entweder reflektiert oder teilweise absorbiert werden usw.), so wird man nach Poincaré[1]) und v. Smoluchowski[2]) zur folgenden Formulation des Problems über die Brownsche Bewegung geführt: Es sei $\Phi(A, B, t)$ die Wahrscheinlichkeit (oder, genauer gesagt, die Wahrscheinlichkeitsdichte im vierdimensionalen Raume der Koordinaten von B und der Zeit t), daß der bewegliche Punkt, falls er sich in einem Augenblicke in A befindet, nach t Sekunden in die Lage B gelangt. Einfache Überlegungen ergeben dann, daß Φ folgende Funktionalgleichung

$$\Phi(A, B, t+t') = \iiint \Phi(A, M, t)\, \Phi(M, B, t')\, d\tau_M \tag{1}$$

erfüllt, wo $d\tau_M$ das Volumenelement in der Lage M bezeichnet; die Integration erstreckt sich auf das ganze Innere des Gefäßes. Die Wahrscheinlichkeitsdichte muß außer (1) noch folgende Bedingungen befriedigen:

$$\iiint \Phi(A, B, t)\, d\tau_B = 1, \quad \Phi > 0. \tag{2}$$

Die Gleichung (1) wurde zuerst von v. Smoluchowski, und zwar für den Fall einer geradlinigen Bewegung aufgestellt. Smoluchowski hat auch einige spezielle Lösungen dieser Gleichung gefunden, welche verschiedenen Diffusionsproblemen entsprechen.

2. Man findet, daß in allen diesen speziellen Fällen[1]) nach Ablauf einer unendlich langen Zeit t die Wahrscheinlichkeit Φ einer Endlage B nur von B, nicht aber von der Anfangslage A abhängt, daß also

$$\lim_{t=\infty} \Phi(A, B, t) = \varphi(B). \tag{3}$$

Nun gilt der allgemeine Satz, daß jede Funktion $\Phi(A, B, t)$, welche die Bedingungen (1) und (2) für $0 \leqq t \leqq T$, $0 \leqq t' < T$ erfüllt, durch (1) und (2) eindeutig auch für jeden Wert von t, der größer als T ist, bestimmt ist und daß sie die Eigenschaft (3) besitzt. Um dies zu beweisen, kann man an eine Arbeit von Markoff[2]) aus 1907 anknüpfen. Markoff löst dort ein algebraisches Problem mit unstetigen Veränderlichen, die eine sogenannte Kette bilden. Sein Beweis wird auf unseren Fall der Funktionalgleichung Wort für Wort übertragen, indem gewisse Summen durch entsprechende Integrale ersetzt werden.

Wir nehmen jetzt an, daß mehrere Punkte sich in der Flüssigkeit bewegen und daß die

1) H. Poincaré, Calcul des Probalités, 2. Edition, Paris 1912, Chap. XVI.

2) M. v. Smoluchowski, Bulletin Internat. de l'ac. des sc. de Cracovie. A: 1913, p. 418 = Ostwalds Klassiker Nr. 207, H. 25.

1) Siehe R. Fürth, Wärmeleitung und Diffusion, im 2. Bande der Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und der Physik, 7. Aufl., herausg. von Frank-Mises (Braunschweig, 1927). F. Perrin (Thèse, Paris; abgedruckt in Annales scientifiques de l'École Norm. Sup., 1928) hat das Problem der Diffusion auf der Kugeloberfläche behandelt.

2) A. A. Markoff (Bulletin de la Société Physico mathématique de Kasan (2) XV., 1907, S. 135; russisch).

Bewegung eines beliebig unter ihnen gewählten nicht von der der anderen beeinflußt wird. Dann gibt die Funktion $\Phi(A, B, t)$ die Konzentration der beweglichen Punkte in B zur Zeit t an. So erhalten wir die folgende Fassung unseres Satzes: Nach einer unendlich langen Zeit wird die Konzentration in B gleich einer bestimmten Funktion des Punktes B; sie hängt nicht von der Anfangskonzentration der beweglichen Punkte ab.

3. Dieser Satz, entweder in soeben ausgesprochener Form, oder in einer Form, die der ursprünglichen Markoffschen nahe steht, wenn es sich um unstetige Übergänge handelt, kann auch in verschiedenen anderen Untersuchungen benützt werden, wo ein Endzustand als Resultat eines Mischungsvorganges begriffen werden soll; spontaner Wärmeausgleich in einem thermisch isoliertem Gase; Zustandekommen eines Gleichgewichtes der strahlenden Energie, wenn Energie unter Molekülen, Resonatoren und Freiheitsgraden des Äthers ausgetauscht wird usw. Herr v. Mises hat im Jahre 1920 solche Fragen über unstetige Energieveränderungen von Oszillatoren behandelt[1]).

4. In einigen Aufgaben der kinetischen Theorie braucht man den Mittelwert einer gegebenen Funktion $f(B)$ des Punktes B, seinen Limes f für $t = \infty$, sowie den Mittelwert von $[f(B) - f]^2$. Auch diese Größen können nach Methoden berechnet werden, die Markoff in verschiedenen Arbeiten angegeben hat[2]).

5. Schließlich bemerken wir, daß aus den Formeln (1) und (2) folgende Regel sich ergibt: Um die Funktion $\Phi(A, B, t + t')$ für zwei feste Punkte A und B zu berechnen, braucht man nur das arithmetische Mittel der Werte $\Phi(B, M, t')$ zu bilden, indem man den dem veränderlichen Punkt M entsprechenden Wert mit dem Gewicht $\Phi(A, M, t)$ multipliziert. Diese Methode, die Werte von Φ für einen späteren Augenblick $t + t'$ als Mittelwerte von Größen Φ zu berechnen, welche einem früheren Augenblick t' entsprechen, ist geradezu mit Huygensschem Prinzip identisch. Sie bildet nach Markoff die Grundlage für den Beweis des oben angeführten allgemeinen Satzes und ich glaube, daß sie geeignet ist den Mechanismus verschiedener Diffusions- und Mischungsvorgänge zu beleuchten.

1) R. v. Mises, Physik. Zeitschr. **21**, 228—229, 1920. Über die Methode stetige verkettete Größen zu behandeln, siehe die Arbeiten des Autors (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, **186**, 79, 487, 1928; Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk, Brünn, 1928 Nr. 93) und die des Herrn Hadamard (Comptes Rendus, **186**, 189, 275, 1928).

2) Siehe z. B. Markoff-Liebmann, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Leipzig u. Berlin 1912, Anhang II und die Note des Autors in Comptes Rendus **189**, 78, 1929.

Reinhold Fürth (Prag), Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron[1]).

In der klassischen Elektronentheorie hat die Frage nach der Struktur von Elektron und Proton einen ganz bestimmten Sinn. Man denkt sich sie als individuelle Ladungsanhäufungen, die durch eine bestimmte räumliche Dichteverteilung ihrer elektrischen Ladung definiert sind, die als Ganzes im Raume fortschreiten kann. Nimmt man an, daß die Ruhenergie ausschließlich elektrostatischen Ursprunges sei und die Ladungsverteilung kugelsymmetrisch, dann gilt für den Radius die Beziehung

$$r = \frac{e^2}{k m c^2}, \qquad (1)$$

worin e die Elementarladung, m die Ruhmasse und k eine Zahlenkonstante bedeutet, die von der Art der Ladungsverteilung abhängt.

Nach der neueren Quantentheorie ist die Sachlage wesentlich komplizierter, da sich gezeigt hat, daß das Bild der klassisch-mechanischen Bewegung eines Elementarteilchens nicht zutreffend ist. Nach der statistischen Deutung der Quantenmechanik liefern die quantenmechanischen Gleichungen nur die Wahrscheinlichkeiten für den Aufenthalt des punktförmig gedachten Elektrons in einem bestimmten Raumpunkt zu einer bestimmten Zeit. Vom Standpunkte der Feldphysik ist jedoch die mit einer unendlich großen Energiedichte verknüpfte Annahme eines punktförmigen Teilchens nicht befriedigend.

Gemäß der für die Quantenmechanik fundamentalen Heisenbergschen Unschärferelation läßt sich der Ort eines Partikels prinzipiell mit beliebiger Schärfe festlegen, wenn auf die Festlegung des kanonisch zugeordneten Impulses vollkommen verzichtet wird. Dies ist identisch mit der Vorstellung eines punktförmigen Partikels. Wir behaupten im Gegensatz hierzu, daß die Koordinaten eines Elementarpartikels prinzipiell nur mit einer ganz bestimmten, minimalen Unschärfe q_0 beobachtbar seien, die wir als die räumliche Erstreckung oder den „Radius" des Partikels deuten, und daß diesem q_0 eine bestimmte Unschärfe p_0 des Impulses derart zugeordnet sei, daß die Beziehung

$$q_0 \cdot p_0 = h \qquad (2)$$

erfüllt ist. Wir bezeichnen diese Hypothese als die Hypothese der elementaren Unschärfe.

Wir deuten die Relation (2), indem wir behaupten, daß der n-dimensionale Konfigurations-

1) Vergleiche die Mitteilungen des Verf. über diesen Gegenstand Zeitschr. f. Phys. **57**, 429, 1929; Naturw. **17**, 688, 728, 1929.

raum eines Elementarpartikels mit n Freiheitsgraden eine natürliche Zellstruktur mit der „Kantenlänge" q_0 besitzt und analog der Impulsraum mit der Kantenlänge p_0. Man sieht leicht, daß dies bedeutet, daß die Lineardimensionen des Partikels die Größe q_0 haben und daß der Impuls nach einem Quantum p_0 gequantelt ist.

Zu (2) tritt noch die analog gebildete und schon von Sommerfeld[1]) angegebene Gleichung

$$t_0 \cdot E_0 \cdot = h \tag{3}$$

hinzu, die ähnlich gedeutet, aussagt, daß dem Korpuskel eine Schwingung von der Schwingungsdauer t_0 zugeordnet ist und daß die Energie nach Maßgabe des Quantums E_0 gequantelt ist.

Wendet man die Hypothese zunächst auf ein Lichtquantum an, so ist t_0 die Schwingungsdauer $\frac{1}{\nu}$ und (3) ist erfüllt, wenn man $E_0 = h\nu$ setzt. Ferner sieht man, daß (2) befriedigt wird, wenn man den Linearimpuls $p_0 = \frac{h\nu}{c}$ setzt und den Radius des Lichtquantums gleich seiner Wellenlänge λ, was der bekannten Hypothese von Ornstein und Burger[2]) entspricht.

Die Anwendung der Hypothese auf ein Elektron oder Proton liefert zunächst nach (3), wenn man $E_0 = m_0 c^2$ setzt für t_0 die Schwingungsdauer der dem ruhenden Partikel nach de Broglie zugeordneten Schwingung; für ein bewegtes Partikel resultiert dieselbe Größe mittels der Lorentztransformation für die Zeit transformiert. Gleichung (2) liefert, wenn man darin für p_0 den Impuls des Teilchens setzt, für q_0 die de Broglie-wellenlänge desselben: $q_0 = \frac{h}{m_0 v}$. Erhöht man die Geschwindigkeit des Teilchens immer mehr, so nähert sich schließlich für $v = c$ q_0 seinem kleinsten Wert $q_0 = \frac{h}{m_0 c}$. Man wäre nach der Hypothese der elementaren Unschärfe geneigt, diese Größe als den Radius des Partikels anzusehen. Einsetzen der bekannten Werte von h, m_0 und c liefert jedoch für q_0 einen etwa 2000 mal so großen Wert, als Formel (1).

Es liegt nahe, zu vermuten, daß diese Nichtübereinstimmung darauf zurückzuführen ist, daß unsere Hypothese ohne weiteres nur auf elektrisch neutrale Gebilde angewendet werden kann. Wir betrachten deshalb das einfachste, materielle, elektrisch neutrale Gebilde, das „Neutron", das aus zwei sich unmittelbar berührenden elektrisch geladenen Partikeln, nämlich aus einem Proton und einem Elektron bestehen soll. In diesem Falle folgt aus (2) die Beziehung

$$(r_e + r_p)(m_e + m_p)\, c = h\,, \tag{4}$$

die augenscheinlich durch die bekannten Werte der darin vorkommenden Größen erfüllt wird (der Index e bezieht sich auf das Elektron, der Index p auf das Proton). Wir kommen auf die Diskussion dieser Beziehung gleich zurück.

Ist q eine Winkelkoordinate, dann besagt (2) im Falle eines Partikels mit einer ausgezeichneten Symmetrieachse, da der q-Raum, der seinen Drehungen zugeordnet ist, eine Zellteilung mit der Kantenlänge 2π besitzt, daß der Drehimpuls um die ausgezeichnete Achse ein Quantum von der Größe $\frac{h}{2\pi}$ hat, was z. B. für ein Atomelektron mit nicht kugelsymmetrischer Schrödingerscher Ladungswolke zutrifft. Bei vollkommener Kugelsymmetrie hingegen ist die Kantenlänge gleich der natürlichen Unschärfe in der Bestimmungsmöglichkeit einer Achsenrichtung im Raume, also gleich 4π, und der zugehörige Drehimpuls gleich $\frac{h}{4\pi}$. Dies ist nichts anderes als das Spinmoment, das so aus unserer Hypothese zwangsläufig für ein freies Elektron oder Proton, oder eine kugelsymmetrische Ladungswolke im Atom folgt.

Wir betrachteten vorhin ein aus einem Proton und einem Elektron zusammengesetztes, mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Neutron. Ein solches ist offenbar, da es eine elektrisch neutrale mit Lichtgeschwindigkeit bewegte Energie darstellt, identisch mit einem Lichtquantum bestimmter Frequenz ν. Die Kombination von Elektron und Proton zum Lichtquantum ist nichts anderes als der bekannte „Zerstrahlungsprozeß" der Materie, der umgekehrte Vorgang, der „Trennungsprozeß" liefert Materie aus Strahlung.

Soll der letztere Prozeß möglich sein, so muß nach unserer Annahme die Summe der Radien von Proton und Elektron, gleich dem Radius des Lichtquants, also nach dem vorhin gesagten gleich seiner Wellenlänge λ sein, und die Energie des Lichtquants gleich der Summe der Ruhenergien der vollkommen getrennten Partikel. Es gelten also die Gleichungen

$$r_e + r_p = \lambda = \frac{c}{\nu}\,, \tag{5}$$

$$h\nu = m_0 c^2 + m_p c^2\,, \tag{6}$$

aus denen man durch Elimination von ν sofort zu (3) zurückkommt.

Wenden wir nun die Gleichung (1) auf die beiden Elementarpartikel an und setzen hieraus für r_p und r_e in (3) ein, so erhalten wir für die

1) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **22**, 1921 und 1. Congr. Solvay.

2) Ornstein und Burger, Zeitschr. f. Phys. **20**, 345, 1924.

Größe $\mu = \frac{m_p}{m_e}$ die quadratische Gleichung

$$\mu + \frac{1}{\mu} + 2 = kz\,, \qquad (7)$$

wofin z die dimensionslose Größe

$$z = \frac{hc}{e^2} = 862{,}64 \pm 0{,}68 \qquad (8)$$

bedeutet[1]). Da z groß gegen Eins ist, lauten die beiden reziproken Lösungen von (7)

$$\mu_1 = kz - 2\,, \quad \mu_2 = \frac{1}{kz-2}\,. \qquad (9)$$

Das Massenverhältnis von Proton und Elektron ist also durch unsere Hypothese zwangsläufig bestimmt.

Nimmt man an, daß die Ladung der kugelförmigen Partikel auf ihrer Oberfläche sitzt, dann ist $k = 2$ und man erhält aus (8) und (9) $\mu = 1723$. Legt man jedoch statt dessen für das ruhende Elektron und Proton nach dem Muster einer Schrödingerschen Ladungswolke eine räumliche Dichteverteilung ihrer Ladungen von der Gestalt

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{r}{r_0}} \qquad (10)$$

zugrunde und definiert als Radius dieses Gebildes sinngemäß jenen Abstand vom Mittelpunkte, in dem die ganze Ladung zusammengedrängt dasselbe Moment in bezug auf den Mittelpunkt ausüben würde, wie die nach (10) verteilte Raumladung, dann erhält man nach einfacher Rechnung

$$k = 32/15$$

und mit Benutzung dieses Wertes aus (8) und (9)

$$\mu = 1838{,}2 \pm 1{,}4\,,$$

was mit dem experimentellen, aus spektroskopischen Beobachtungen entnommenen Wert $1838{,}3 \pm 1$[2]) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Mit dem erhaltenen Wert von k folgt aus (1) für die Radien der Elementarpartikel

$$r_e = 1{,}31 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \quad r_p = 7{,}15 \cdot 10^{-17}\,\text{cm}$$

und für die Wellenlänge des Lichtquants, aus dem sie durch den Trennungsprozeß entstehen sollen

$$\lambda = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\ \text{Å}.$$

was die Größenordnung der kürzesten gemessenen Wellenlänge der durchdringenden Strahlung hat, die nach unserer Hypothese ebensogut als Wellen-, wie als Korpuskularstrahlung angesehen werden kann.

1) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. 1, July 1929.
2) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. 1, July 1929.

Wir wollen nun versuchen, außer dem Verhältnis der Massen von Proton und Elektron auch diese Massen selbst zu berechnen und damit gleichzeitig zu zeigen, wieso durch den Trennungsprozeß Materie nur gerade aus Lichtquanten mit der eben angegebenen Wellenlänge und nicht aus anderen entstehen kann und daher nur Protonen und Elektronen einer Art existieren, indem wir eine jüngst von Eddington[1]) aufgestellte Theorie weiter entwickeln, aus der dieser Forscher den Wert der Elementarladung e auf die universellen Größen h und c zurückführen konnte.

Nach dieser Theorie spielt die Kinematik des Elektrons (und Protons) nicht in einem vierdimensionalen, sondern in einem 16 dimensionalen Raum-Zeitkontinuum, so daß zur vollkommenen Festlegung eines Elektrons 16 Bestimmungsstücke gegeben sein müssen. Wir nehmen nun an, daß diese 16 Bestimmungsstücke eine wirkliche physikalische Bedeutung haben und daß daher physikalische Prozesse denkbar sein sollen, durch die man diese Größen wirklich beobachten könnte. Definiert man daher ein Elektron durch seinen Radius allein, so gibt es in Wirklichkeit noch sehr viele, voneinander prinzipiell unterscheidbare Elektronen, die durch den Radius allein nicht unterschieden werden können.

Wir denken uns diese Größen als eine Art Verallgemeinerung des Spinvektors und ordnen daher dem Elektron im 16-dimensionalen Raum 16 aufeinander senkrecht stehende Vektoren zu. Das im Koordinatenursprung befindliche Elektron ist dann vollkommen definiert, wenn von jedem Vektor angegeben ist, in welche Achsenrichtung er weist. Zu einem durch seinen Radius allein definierten Elektron gehören also so viele voll bestimmte Elektronen, als es Vertauschungen der Achsen gibt. Lassen wir auch „entartete" Elektronen zu, die in einem weniger als 16-dimensionalen Raum spielen, wo also zwei oder mehrere Vektoren zusammenfallen, dann gibt es im ganzen 16^{16} solche Vertauschungen.

Für ein durch seinen Radius allein bestimmtes Neutron, das in beliebiger Weise aus einem Proton und einem Elektron zusammengesetzt wird, ergeben sich so offenbar 16^{32} ununterscheidbare Möglichkeiten.

Nach der Hypothese der elementaren Unschärfe folgern wir, da die Unschärfe in der Beobachtung des durch seinen Radius allein definierten Neutrons 16^{32}mal so groß ist, als die des vollständig bestimmten Neutrons, daß der im üblichen Sinne definierte Radius r_0 des Neutrons

1) A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1928, **122**, 358, 1929.

16^{32}mal so groß ist als sein wirklich elementarer Unschärfebereich q_0. Man sieht leicht, daß für die von uns betrachteten Achsenvertauschungen im 16-dimensionalen Raum die Kante der Elementarzelle gleich der Länge eines größten Viertelkreisbogens auf einer Kugel mit einem Radius ist, den wir als den „wahren" Radius des voll bestimmten Neutrons anzusehen haben.

Es erscheint plausibel, diesen Radius, der die kleinste physikalisch sinnvolle Länge an einer kugelsymmetrischen Massenverteilung bedeutet mit dem aus der allgemeinen Relativitätstheorie für das Gravitationsfeld einer punktförmigen Masse m_0 bestimmten „Gravitationsradius" r_g zu identifizieren, der aus der Gleichung

$$r_g = \frac{2 m_0 G}{c^2} \qquad (11)$$

definiert ist, worin $G = 6{,}66 \cdot 10^{-8}\, C \cdot G \cdot S.$ die gewöhnliche Gravitationskonstante ist. Demnach ist dann der wahre Unschärfebereich q_0 des Neutrons

$$q_0 = \frac{\pi}{2} \cdot r_g \qquad (12)$$

und nach unserer obigen Behauptung sollte gelten

$$y = \frac{r_0}{r_g} = \frac{\pi}{2}\frac{r_0}{q_0} = \frac{\pi}{2} \cdot 16^{32} = 5{,}34 \cdot 10^{38}. \qquad (13)$$

Andererseits folgt aus (1), (8), (9) und (11) mit vernachlässigbar kleinem Fehler

$$y = \frac{r_0}{r_g} = \frac{h c}{2 m_0^2 G}. \qquad (14)$$

Setzt man hierin die bekannten Werte von h, c, m_0 und G[1]) ein, so erhält man

$$y = (5{,}33 \pm 0{,}03) \cdot 10^{38},$$

was mit dem Wert (13) innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt.

Ist unsere Hypothese richtig (und die vollkommene zahlenmäßige Übereinstimmung scheint dies zu bestätigen), dann ist durch sie nicht nur das Verhältnis, sondern auch die Summe der Massen von Proton und Elektron und damit sind diese Massen selbst auf die universellen Größen h, c, G zurückgeführt, so daß im Verein mit der Eddingtonschen Theorie sowohl die Ladung als auch die Massen der beiden Elementarbausteine der Materie sich aus den Fundamentalgrößen der Quantentheorie und der Relativitätstheorie ableiten lassen.

1) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, July 1929.

Freilich ist zu bemerken, daß aus unserer Entwicklung durchaus nicht folgt, warum stets die positive Ladung die große und die negative Ladung die kleine Masse hat und es ist auch kaum anzunehmen, daß die berüchtigte Unsymmetrie der beiden Ladungsvorzeichen auf diesem Wege erklärt werden könnte.

V. Dolejšek und K. Pestrecov (Prag), Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe.

Wie wir in unseren Arbeiten gezeigt haben, läßt sich der Verlauf der Niveauwerte für die Edelgase durch die Gleichung vierten Grades darstellen in der Form:

$$\nu/R = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4.$$

Durch diese Gleichung ist mit einer gewissen Genauigkeit der Verlauf für alle Elemente des periodischen Systems bestimmt.

Wenn man zur Berechnung dieser Gleichung nur die Werte chemisch homologer Elemente benutzt (und nur solche darf man vergleichen), zeigen die Differenzen der berechneten und gemessenen ν/R-Werte periodische Schwankungen. Die Realität dieser Schwankungen haben wir durch unsere Messungen in der Umgebung des Elementes Atomnummer 28 in unseren Arbeiten bewiesen. Durch weitere Messungen in der Umgebung der Atomnummer 46 (welche gemeinsam mit H. V. Kunzl ausgeführt wurden) und durch die Messungen von L. Lindsay und K. Chamberlain und durch die genaue Untersuchung des Verlaufes hat sich gezeigt, daß die erwähnte Gleichung nicht nur für fünf, sondern für alle sechs Edelgase genügt. Weiter hat es sich herausgestellt, daß unsere Gleichung vierten Grades nicht nur für diese sechs Elemente, welche sich an den Enden der Perioden befinden, genügt, sondern auch für die Elemente, die die Hälfte der ersten und zweiten zweifachen Periode darstellen, erfüllt ist. Das sind also wieder zwei Elemente, die in der achten Gruppe des periodischen Systems liegen. Und noch ein Element der großen Periode erfüllt die Gleichung, worauf wir erst bei dem Verlauf der weiteren Niveaus eingehen werden. Somit erfüllen von der achten Gruppe (zusammen mit der nullten Gruppe) neun Elemente die Gleichung vierten Grades.

Da die fünf Elemente, mit Hilfe deren die Gleichung berechnet wurde und die weiteren vier, die auch die Gleichung erfüllen, homologe Elemente sind, muß man in diesem Umstand eine Erscheinung von physikalischer Bedeutung

erblicken. Denn wenn man durch fünf Elemente eine Kurve vierten Grades legt, muß man im allgemeinen erwarten, daß die Differenzen der gemessenen und der aus der Gleichung berechneten Werte gerade dort am größten erscheinen, wo die Elemente am meisten von den Edelgasen entfernt sind. Das ist also eben in den Hälften der Perioden. Aber eben diese Stellen des periodischen Systems zeigen keine Differenzen gegen die aus der Gleichung berechneten Werte. Und alle diese Elemente liegen in der achten Periode. Aus dem Verlaufe der Differenzen tritt deutlich hervor: die erste einfache Periode, die zweite einfache Periode, die erste zweifache und die zweite zweifache Periode. Den Charakter des Verlaufes der großen Periode können wir noch nicht eindeutig bestimmen (nach den weiteren Arbeiten unserer Mitarbeiter hat es den Anschein, daß entweder sich das K-Niveau anders verhält oder daß die Erfüllung der Gleichung für das K-Niveau bei den Platinerden wegen der kleinen Meßgenauigkeit zufällig ist).

Wir können nun unsere empirisch berechnete Gleichung für die achte Gruppe in einer anderen Form schreiben. Es ist die biquadratische Form

$$\nu/R = e\,(N - \delta)^4 + f\,(N - \gamma)^2 + a',$$

welche sich mit der Sommerfeldschen Formel für die Relativitätsniveaus

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right)(N - \delta)^4 + \frac{1}{n^2}(N - \gamma)^2$$

vergleichen läßt. Diese vierkonstantige Formel vierten Grades, die die Gleichung von Moseley (zweiten Grades) durch das Relativitätsglied korrigiert darstellt, ist in dieser Form mit Vernachlässigung der weiteren höheren Glieder von Bohr und Coster auf Grund experimentellen Materials diskutiert worden und Abschirmungszahl γ als eine Funktion der Atomzahl gesetzt. In unserer allgemeinen Formel bekommen wir fünf Konstanten gegen vier Konstanten der theoretischen Formel. Wenn wir als Beispiel im speziellen Falle für das K-Niveau die Koeffizienten in dieser Form umrechnen, bekommen wir bei Einführung der Sommerfeldschen Relativitätskonstante:

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{3{,}76}(N + 15{,}69)^4 + \frac{1}{1{,}24}(N - 1{,}57)^2 + 0{,}35$$

während die Theorie gibt

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{4}(N - \delta)^4 + \frac{1}{1^2}(N - \gamma)^2.$$

Wir sehen, daß die fünfte Konstante (absolutes Glied) in unserer Formel praktisch verschwindet. Wenn wir nun in dieser gleichen Form unsere anderen Koeffizienten mit Sommerfeld, Bohr und Coster als Quantenzahlen und Abschirmungszahlen deuten, bekommen wir für die achte Gruppe:

$$n = 1{,}115, \quad k = 0{,}964, \quad \delta = -15{,}961, \quad \gamma = 1{,}570.$$

Also für eine Gruppe des periodischen Systems alle streng konstant. Die Quantenzahlen ergeben sich so, wie man erwarten konnte. Für die Elemente der achten Gruppe hat sich also die Abschirmungskonstante γ auch als konstant erwiesen.

Bohr und Coster bezeichnen diese Abschirmungskonstante als „Gesamtabschirmungszahl", welche angenähert durch die Formel $\gamma = \alpha_{n,k} + n^2\beta_{N,n}$ gegeben ist, wobei $\alpha_{n,k}$ konstant ist und β eine Funktion der Quantenzahl und Atomnummer darstellt. Mit Hilfe dieser Bohr-Costerschen Formel kann man unsere Gleichung auch auf alle anderen Elemente des periodischen Systems ausdehnen. Wenn man die Werte derjenigen Elemente berechnet, die von unserer Gleichung am meisten abweichen und wenn man prüft wie sich dabei γ ändert, ergeben sich die Maximalschwankungswerte von γ mit $\gamma = 1{,}57 \pm 0{,}2$, das heißt: wenn man in unserer Formel für die achte Gruppe γ gleich $\alpha_{n,k}$ macht und für alle anderen Elemente β periodisch variieren läßt, dann gilt unsere Gleichung für alle Elemente des periodischen Systems. Die früher erwähnten periodischen Schwankungen in dem Verlauf der achten Gruppe erweisen sich als Schwankungen der Gesamtabschirmungszahl γ.

Die Bestimmung der Funktion $n^2\beta_{N,n}$ wird bei der Verlaufsbestimmung der weiteren Niveaus diskutiert und hierbei werden die hier angeführten Ergebnisse näher erklärt.

M. Wolfke (Warschau), Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls.

Das Gesetz des Zerfalls von Atomen einer einheitlichen radioaktiven Substanz kann bekanntlich durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n. \qquad (1)$$

Vom wahrscheinlichkeitstheoretischen Standpunkt aus wird heute allgemein aus dieser Gleichung (1) gefolgert, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit für das einzelne Atom im gegebenen Augenblicke von seinem Alter unabhängig und zu jeder Zeit während seiner Existenz konstant

ist[1]). Damit wird der Zerfall eines radioaktiven Atoms als eine Zufälligkeit angesehen und oft in letzterer Zeit als typisches Beispiel für die Wirkung des Zufalls im physikalischen Geschehen in die Diskussion über die Kausalität und den Determinismus einbezogen.

Durch folgende Ausführungen will ich beweisen, daß die oben erwähnte Folgerung aus der Gleichung (1) durchaus nicht bindend ist, da man zu dieser Gleichung auch dann gelangen kann, wenn die Rolle des Zufalls nur auf den Entstehungsaugenblick des Atoms beschränkt und sein weiteres Schicksal als Folge eines eindeutig ablaufenden Mechanismus betrachtet wird. Eine solche Deutung liegt vom Standpunkt der klassischen Statistik eigentlich näher, da sich der Kernmechanismus doch nach allen bisherigen Erfahrungen als ein von äußeren Einflüssen abgeschlossenes System erwiesen hat.

Wir nehmen unserem Standpunkt entsprechend an, daß ein jedes Atom eine ihm durch die Anfangsbedingungen im Augenblick seines Entstehens vorausbestimmte Lebensdauer T besitzt. Dem Einfluß des Zufalls auf die Anfangsbedingungen tragen wir dadurch Rechnung, daß wir eine vorläufig unbekannte Verteilungsfunktion $\varphi(T)$ der Lebensdauer der einzelnen Atome einführen. Diese Funktion definieren wir näher in der Weise, daß von

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \tag{2}$$

im Zeitintervall zwischen t_0 und $t_0 + dt_0$ entstandenen Atomen

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(T) \cdot dT \tag{3}$$

Atome im Zeitintervall zwischen $t_0 + T$ und $t_0 + T + dT$ zerfallen. Die Funktion $\Phi(t_0)$ ist dabei eine ganz willkürliche: sie charakterisiert, sozusagen, das beliebige Gemisch von Atomen einer einheitlichen radioaktiven Substanz, welches wir hier betrachten wollen.

Wir werden nun die Verteilungsfunktion $\varphi(T)$ so bestimmen, daß unabhängig von der Wahl der Funktion $\Phi(t_0)$ die Grundgleichung (1) des radioaktiven Zerfalls stets erfüllt bleibt.

Zu diesem Zweck berechnen wir vor allem die Zahl n der Atome, die in einem gegebenen Augenblick t in der betrachteten Mischung noch vorhanden sind.

Entsprechend unserem Ansatz (2) sind bis zu dem Augenblick t

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \tag{4}$$

Atome im ganzen entstanden. Davon sind aber bereits diejenigen Atome in der betrachteten Mischung zerfallen, für welche die Bedingung:

$$T \leqq t - t_0$$

erfüllt ist, so daß die gesamte Zahl der zerfallenen Atome sein wird:

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Zahl n, als Differenz der Ausdrücke (4) und (5), woraus nach einfacher Umformung folgt:

$$n = \int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ 1 - \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT \right\}. \tag{6}$$

Wir berechnen jetzt die Größe $-\frac{dn}{dt}$, d. h. die zur Zeit t pro Zeiteinheit zerfallende Zahl der Atome. Im Zeitintervall zwischen t und $t + dt$ werden alle diejenigen Atome zerfallen, für die

$$T = t - t_0$$

ist. Nach unserem Ansatz (3) werden also von den $\Phi(t_0) \cdot dt_0$ Atomen

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(t - t_0)$$

pro Zeiteinheit zur Zeit t zerfallen. Die gesamte Zahl der Atome, die zur Zeit t pro Zeiteinheit in unserem Gemisch zerfallen, ist danach gleich:

$$-\frac{dn}{dt} = \int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(t - t_0). \tag{7}$$

Wir setzen die Ausdrücke (6) und (7) in die Gleichung (1) ein und erhalten nach einfacher Umformung folgende Gleichung:

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ \varphi(t - t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T)\, dt \right\} = 0.$$

Diese Gleichung muß für alle beliebigen Gemische von radioaktiven Atomen gleicher Art, also unabhängig von der Wahl der Funktion $\Phi(t_0)$, erfüllt werden. Demzufolge erhalten wir für die gesuchte Verteilungsfunktion folgende Bedingungsgleichung:

$$\varphi(t - t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT = 0. \tag{8}$$

Wir differentieren diese Gleichung nach dem Argument $T = t - t_0$ und erhalten folgende Differentialgleichung:

$$\varphi'(T) + \lambda \cdot \varphi(T) = 0. \tag{9}$$

1) Vgl. z. B.: W. Bothe, Handb. d. Phys. Bd. XXII.

Die Integration der Gleichung (9) mit Berücksichtigung der Gleichung (8) ergibt für die gesuchte Verteilungsfunktion folgenden Ausdruck:

$$\varphi(T) = \lambda \cdot e^{-\lambda T}. \qquad (10)$$

Formell ist unsere Verteilungsfunktion (10) mit einem bekannten Ausdruck identisch, der die Wahrscheinlichkeit für das einzelne Atom angibt, daß es von nun an, unabhängig von seiner Vorgeschichte, unmittelbar nach Ablauf der Zeit T zerfällt[1]). Hier dagegen bedeutet diese Funktion (10) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein neuentstandenes Atom unmittelbar nach Ablauf der Zeit T, gerechnet von seinem Entstehungsaugenblick an, zerfällt. Noch klarer tritt der Unterschied zwischen der heute üblichen Anschauung und der neuen Deutung hervor, wenn man die Zerfallswahrscheinlichkeit eines einzelnen Atoms in einem beliebigen Augenblicke seiner Existenz betrachtet. Wie oben bereits gesagt wurde, wird heute allgemein angenommen, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit des einzelnen Atoms, unabhängig von seinem Alter, zu jeder Zeit die gleiche ist; bei unserer Deutung dagegen ist die Zerfallswahrscheinlichkeit des einzelnen Atoms von seinem Entstehungsaugenblicke bis zum Ablauf der, ihm durch die Anfangsbedingungen vorbestimmten Zeit T, gleich Null, und nimmt unmittelbar danach den Wert Eins an, d. h. alsdann zerfällt das Atom.

Im Anschluß an die obigen Betrachtungen möchte ich noch folgendes bemerken.

Bis jetzt wurde es vergeblich versucht, auf die bereits fertigen Atome einer radioaktiven Substanz einzuwirken, um den radioaktiven Zerfall zu beeinflussen. Von dem hier entwickelten Standpunkt aus wäre es aussichtsreicher, die Lebensdauer der radioaktiven Atome dadurch zu beeinflussen, daß man schon auf die Anfangsbedingungen im Augenblick ihres Entstehens durch äußere Mittel einzuwirken versucht.

1) Vgl. z. B.: L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. Berlin, 1913, S. 1—2.

W. Hanle (Jena), Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit W. Schaffernicht [Halle]).

Einführung.

Die Lichtausbeute bei einer Entladung hängt von den verschiedensten Bedingungen ab. Daher ist es im allgemeinen unmöglich, etwa in einem Geißlerrohr anzugeben, mit welcher Intensität die Linien des Füllgases auftreten. Um hier Aussagen machen zu können, muß erst untersucht werden, wie die einzelnen Faktoren die Ausbeute beeinflussen. Hierzu ist es nötig, die Versuchsbedingungen möglichst einfach und übersichtlich zu wählen. Dies ist der Fall, wenn folgende Elektronenstoßanordnung benutzt wird. Die Elektronen werden entweder glühelektrisch oder lichtelektrisch erzeugt und auf ein bestimmtes einheitliches Potential beschleunigt, stoßen in einem feldfreien Raum mit Atomen zusammen und regen diese zur Lichtemission an. Doch auch unter solchen Bedingungen können noch mehrere Faktoren die Lichtausbeute beeinflussen, zunächst die Geschwindigkeit, dann die Stromdichte und hauptsächlich der Druck des zu untersuchenden Gases. Bei größerer Stromdichte, wie man sie aus Intensitätsgründen bei anderen Untersuchungen nimmt, treten Raumladungserscheinungen auf, welche die den Elektronen gegebene Geschwindigkeit verändern. Zu große Gasdichte gibt zu gegenseitigen Störungen Anlaß. Um diese beiden die Intensität beeinflussenden Faktoren zu vermeiden, wurde bei den Versuchen, über die im folgenden berichtet werden soll, immer eine sehr geringe Stromdichte und ein sehr kleiner Gasdruck benutzt. Die Intensität der Linien wurde entweder photographisch gemessen, wozu Belichtungszeiten von mehreren Minuten bis zu mehreren Stunden nötig waren, je nach der Art des Gases und der spektralen Lage der Linien. Oder wurden diskret gelegene Linien durch Spektralfilter ausgesondert und ihre Intensität photoelektrisch gemessen.

Unter diesen sauberen Versuchsbedingungen hängt die Intensität nur noch von der Elektronengeschwindigkeit ab. Man kann dann zwei wichtige Fragen untersuchen. Erstens: Wie groß ist die Ausbeute an Licht einer bestimmten Linie bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit, d. h. wie groß ist die absolute Ausbeute? Zweitens: Wie ändert sich die Ausbeute mit der Geschwindigkeit oder mit anderen Worten, wie beschaffen ist die relative Ausbeute, die optische Anregungsfunktion?

Absolute Ausbeute.

Hier liegt nur eine einzige Messung vor, und zwar von Bricout an der Quecksilberresonanz-

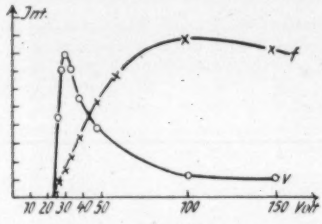


Fig. 1.

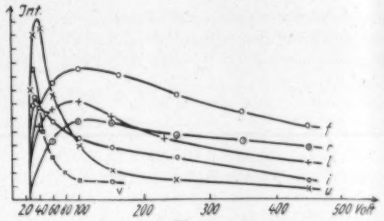


Fig. 2.

f 5016 $2S-3P$ *r* 3964 $2S-4P$ *l* 4388 $2P-5D$ *i* 4471 $2p-4d$ *u* 3888 $2s-3p$ *v* 4121 $2p-5s$.

linie 2537. Leider ist gerade die Messung der Ausbeute einer Resonanzlinie sehr schwierig, da die starke Absorption dieser Linie im Quecksilberdampf selbst zu berücksichtigen ist. Wir haben daher begonnen, die absolute Ausbeute einiger anderer Quecksilberlinien zu messen. Die Versuchsmethode ist im Prinzip sehr einfach. Allerdings ist eine direkte Bestimmung der Ausbeute etwa der grünen Quecksilberlinie eines Elektronenstoßrohes mit einer Thermosäule nicht möglich, da die Intensität um einen Faktor 1000 bis 10 000 zu klein ist. Man mißt daher zunächst die Intensität des vom Elektronenstoßrohr ausgesandten Lichtes unter Zwischenschaltung eines Grünfilters mit einer Alkaliphotozelle. Dann wird diese Photozelle mit einer Quecksilberlampe geeicht, welche nach längerem Einbrennen konstante Lichtemission gibt. Dieselbe Strahlung der Quecksilberlampe wird mit einer Thermosäule gemessen und letztere mit der Hefnerkerze geeicht. Es ergab sich z. B., daß auf 1000 gaskinetisch berechnete Stöße zwischen Elektronen von 60 Volt und Quecksilberatomen $3\,h\nu$ der grünen Linie 5461 emittiert werden, oder mit anderen Worten, es sind im Mittel etwa 300 Stöße nötig, damit einmal ein Lichtquant der Wellenlänge 5461 emittiert wird. Leider sind die Fehlerquellen bei dieser Messung so groß, daß zunächst die Ausbeute nur verhältnismäßig roh bestimmt werden konnte. Wenn die absolute Ausbeute für eine Spannung bekannt ist, und dazu die Änderung der Ausbeute mit der Spannung, also die Anregungsfunktion bestimmt wird, kann aus der Kombination beider Messungen die absolute Ausbeute bei einer beliebigen Spannung berechnet werden.

Anregungsfunktion.

Auch hier liegen noch nicht sehr viele quantitativ verwertbare Untersuchungen vor. Aus Messungen von Lichtintensitäten, die Crozier bei Quecksilber, und Hughes und Lowe bei Helium ausgeführt haben, kann auf die Anregungsfunktionen einiger Quecksilber- und Heliumlinien in einem beschränkten Geschwindigkeitsbereich geschlossen werden. Ferner haben Seeliger und Mitarbeiter schon vor längerer Zeit sehr viele Untersuchungen in dieser Hinsicht unternommen, doch sind ihre Angaben jedenfalls quantitativ unsicher. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine möglichst große Zahl von Linien verschiedener Elemente in einem weiteren Geschwindigkeitsbereich auf ihre Anregungsfunktion hin zu untersuchen und haben dies an einigen hundert Linien bei Quecksilber, Helium und Neon im Bereich von der Anregungsspannung der betreffenden Linien bis zu 500 Volt ausgeführt. Die Lichtintensität wurde photographisch oder photoelektrisch gemessen, der Elektronenstrom konstant gehalten. Die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Spannung gibt dann direkt die Anregungsfunktion.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Anregungsfunktionen aller beobachteter Linien ein Maximum besitzen (über Fälle, in denen zwei Maxima auftreten, wird Herr Schaffernicht in seiner demnächst erscheinenden Dissertation berichten), und daß die einzelnen Linien sich charakteristisch durch die Lage, Höhe und Steilheit dieses Maximums unterscheiden. Wir greifen einige Beispiele heraus. Zunächst ist in Fig. 1 die Anregungsfunktion einer Singulettlinie von Helium mit derjenigen einer Tripletlinie verglichen. In Fig. 2 sind die Anregungsfunktionen von 6 Linien verschiedener Termkombinationen in einem größeren Voltbereich dargestellt. Die Tripletlinien haben ein steiles Maximum, die Singulettlinien ein flaches. Am steilsten ist das Maximum der Linie $2p-4s$ bei 30 Volt, am flachsten das der Linie $2S-3P$ bei 100 Volt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Quecksilber (s. Fig. 3). Auch hier steiles Maximum der Tripletlinie 4358 und flaches Maximum der von einem Singuletterm ausgehenden Interkombinationslinie 4077. Außerdem ist die Anregungsfunktion einer Funkenlinie des Quecksilber eingezeichnet. Die Anregungsspannung und auch das Maximum der Anregungsfunktion

liegen gegenüber den Werten bei den Bogenlinien stark verschoben. Während so Linien verschiedenen Typs auch verschiedene Anregungsfunktionen besitzen, zeigen Linien gleichen Typs gleiche oder ähnliche Anregungsfunktionen. Und zwar haben Linien, die von einem Term aus-

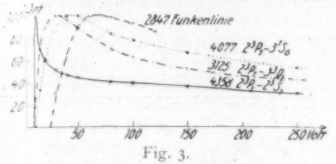


Fig. 3.

gehen, identische Anregungsfunktionen, während nach den bisher vorliegenden Beobachtungen Linien, welche einer Serie angehören, Anregungsfunktionen besitzen, deren Maximum um einen Betrag in der Voltskala verschoben ist, welcher der Differenz ihrer Anregungsspannungen, entspricht, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

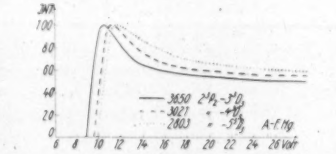


Fig. 4.

Bei all diesen Kurven sind die Ordinaten nicht vergleichbar, da die Intensitätsverteilung der Linien im Spektrum noch nicht bekannt ist. Für einige Linien wurde sie von uns bestimmt, z. B. für das Triplet 3663, 3655, und 3650, drei Linien, die von verschiedenen Anfangszuständen ausgehen und auf den gleichen Endzustand führen. In Fig. 5 sind die Anregungsfunktionen

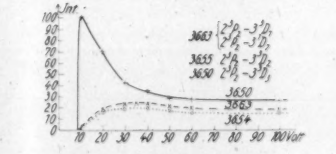


Fig. 5.

dieser Linien dargestellt. Hier sind also die Ordinaten vergleichbar, und man sieht, daß das Intensitätsverhältnis dieser Linien bei 50 Volt etwa 100:50:60 ist, und bei 10 Volt etwa 100:2:1, also ungeheuer von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Gerade dieses Beispiel ist interessant, da in der Literatur die Angabe zu finden ist, daß das Intensitätsverhältnis dieser Linien unabhängig von der Spannung ist. Man sieht also, wie vorsichtig man oft Angaben über Intensitäten zu behandeln hat.

In Fig. 6 sind dann noch die Anregungsfunktionen zweier sehr benachbarter Linien des

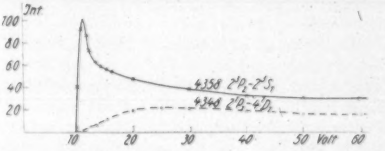


Fig. 6.

Quecksilberspektrums dargestellt, ebenfalls im richtigen Intensitätsverhältnis, um zu zeigen, wie stark auch hier der Intensitätsunterschied ist, wenn man von hohen Geschwindigkeiten zu niederen übergeht.

Ganz ähnlich verhalten sich die Linien des roten und gelben Neonspektrums. In Fig. 7 sind die Anregungsfunktionen dreier Linien dar-

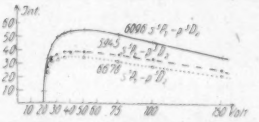


Fig. 7.

gestellt, die von einem Zustand ausgehen. In Fig. 8 ist die Anregungsfunktion einer Tripletlinie mit der einer Singulettlinie verglichen. Auch hier gilt die Regel: steiles Maximum für die Tripletlinie, flaches Maximum für die Singulett-

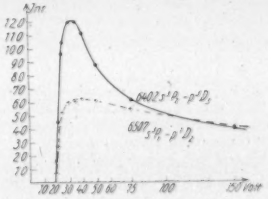


Fig. 8.

linie. In beiden Figuren sind die Ordinaten für die verschiedenen Linien nicht vergleichbar.

Man kann natürlich aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen allerhand Schlüsse auch für kompliziertere Ladungserscheinungen ziehen. Z. B. werden bei Bogenentladungen von hohem Druck, bei denen die Elektronen nur geringe Ge-

schwindigkeiten haben, die Singulettlinien nur wenig angeregt. Das Spektrum wird sehr stark die Tripletlinien zeigen, deren Anregungsmaximum bei niederen Voltgeschwindigkeiten liegt. Bei Niederdruckentladungen hingegen können die Elektronen auch größere Geschwindigkeiten erlangen und das Singulettspektrum anregen. Solche Beobachtungen sind ja schon seit längerer Zeit bekannt. Uns interessiert hier zunächst mehr der quantitative Verlauf der Anregungsfunktionen und ihre prinzipielle Bedeutung für die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomen. Interessant ist es auch, einen Vergleich der Anregungsfunktionen entsprechend der Linien verschiedener Elemente zu ziehen (Fig. 9 und 10).

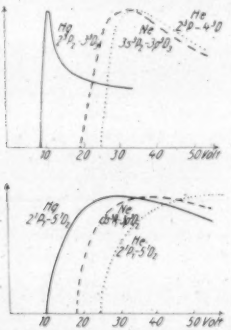


Fig. 9 und 10.

Die Anregungsfunktion kann bei Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln recht genau gemessen werden. Z. B. wurde einmal die Anregungsfunktion der grünen Quecksilberlinie 5461 photographisch und ein zweites Mal mit einem ganz anderen Elektronenstoßrohr photoelektrisch gemessen. Die Kurven stimmten sehr gut überein. Für das Verhältnis der Intensitäten im Maximum und bei 60 Volt wurde mit der Photozelle 3,24 gefunden, mit der photographischen Methode, welche ungenau ist, 3,3.

Kombiniert man das Ergebnis für die absolute Ausbeute bei 50 Volt, und die Anregungsfunktion der grünen Linie, so erhält man die absolute Ausbeute für jede Spannung. In Fig. 11 sind als Ordinaten direkt die absoluten Ausbeuten aufgetragen.

Absolute Ausbeute von Heliumlinien: Wir können unsere Beobachtung der absoluten Ausbeute an Licht der grünen Quecksilberlinie bei einer bestimmten Spannung mit der Untersuchung der Intensitätsverteilung im Spektrum bei der gleichen Spannung und der Messung der Anregungsfunktionen dieser Linien kombinieren. Auf diese Weise wurde die absolute Ausbeute mehrerer anderer Quecksilberlinien bestimmt. Man kann ferner Elektronenstoßversuche in einem Gemisch von Quecksilberdampf und Helium oder Neon machen, die Intensität der Quecksilberlinien mit der der Heliumlinien vergleichen,

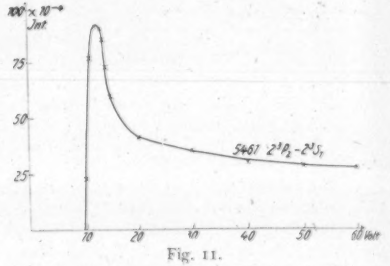


Fig. 11.

auf gleiche Stoßzahl umrechnen und aus der bekannten absoluten Ausbeute der Quecksilberlinien nun auch die absolute Ausbeute an Helium- oder Neonlinien berechnen. Auf diese Weise wurde die absolute Ausbeute an Licht der grünen Heliumlinien 5016 bei 50 Volt zu 8 $h\nu$ auf 10 000 Stöße bestimmt.

Ausblick.

Die hier vorgetragenen Beobachtungen wurden wie eingangs erwähnt bei kleinsten Stromdichten und niederem Dampfdruck, bzw. Gasdruck, gemacht. Die bei größeren Drucken auftretenden Änderungen in der Intensitätsverteilung infolge gegenseitiger Störung der Atome spielen natürlich insbesondere bei Bogenentladungen eine wesentliche Rolle. An die Messung der Anregungsfunktionen muß sich daher eine weitere Untersuchung der Änderung der Intensitäten der Linien mit dem Druck anschließen, wobei jetzt die Elektronengeschwindigkeit konstant zu halten ist. Wenn dann außer der Anregungsfunktion auch noch die Druckfunktion der Linien gemessen ist, werden wir vielleicht in der Lage sein, wesentliche Aussagen über die bei komplizierteren Entladungserscheinungen zu erwartenden Intensitäten der Spektrallinien machen zu können.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken.

Diskussion.

Herr Seeliger (Greifswald): Die Untersuchungen des Herrn Vortragenden stellen ohne Zweifel hinsichtlich der Meßmethode und der

erzielten Ergebnisse einen wesentlichen Fortschritt dar; sie haben die richtige Zuordnung der wahren Werte der Elektronenenergien geliefert und haben vor allem zum erstenmal zur Bestimmung der absoluten Beträge von Anregungsfunktionen geführt. Ich möchte aber bemerken, daß unsere älteren und mehr orientierenden Versuche doch bereits eine Menge Material über die charakteristischen Formen der Anregungsfunktionen der einzelnen Serienlinien enthalten, daß wir uns auch schon bemüht haben, überhaupt eine exakte Definition der Anregungsfunktion zu geben und vor allem — was dem Herrn Vortragenden ganz entgangen zu sein scheint — daß wir durchaus nicht nur aus Beobachtungen an der Glimmentladung auf die Anregungsfunktionen geschlossen haben, sondern daß auch wir bereits versucht haben, mit Hilfe definierter Elektronenstrahlen die Anregungsfunktionen zu bestimmen. Es würde mich auch interessieren, ob der Herr Vortragende vergleichende Untersuchungen insbesondere an den Gasen (z. B. Quecksilber und Helium) angestellt hat, für die wir seinerzeit das merkwürdige gegensätzliche Verhalten hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Seriengliednummer und optimaler Anregungsgeschwindigkeit gefunden hatten.

Hanle: Wir haben bei Quecksilber und Helium bis jetzt kein verschiedenes Verhalten in dieser Hinsicht konstatieren können.

Johannes Picht (Neubabelsberg b. Potsdam), Die Energieströmung bei der Totalreflexion.

Bei der üblichen auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie durchgeführten Behandlung der Totalreflexion wird stets als einfallende Welle eine allseitig unbegrenzte ebene Welle vorausgesetzt. Dementsprechend wird auch die Trennungsebene zwischen beiden Medien als unbegrenzt angenommen. Das Ergebnis, zu dem jene Behandlung führt, ist bekanntlich folgendes: An jeder Stelle der Trennungsebene tritt in schnellem Wechsel Energie vom ersten ins zweite Medium und umgekehrt über, und zwar derart, daß der zeitliche Mittelwert der zur Trennungsebene senkrechten Komponente des Pointingschen Vektors verschwindet. Der Pointingsche Vektor gibt die Energieströmung an. Das Verschwinden des zeitlichen Mittelwertes seiner Normalkomponente besagt daher, daß im zeitlichen Mittel keine Energie vom ersten ins zweite Medium übertritt. Bildet man nun aber für das zweite Medium den zeitlichen Mittelwert der zur Trennungsebene parallelen Komponente des Pointingschen Vektors, so ergibt sich für diese ein von Null verschiedener Wert von konstanter Größe. Es fließt also im zweiten Medium parallel zur Trennungsebene dauernd ein Energiestrom von bestimmter Richtung und bestimmtem endlichen Betrage, obwohl — wie bereits gesagt — im zeitlichen Mittel kein Energieübertritt vom ersten ins zweite Medium statthat. Woher dieser im zweiten Medium vorhandene Energiestrom kommt, läßt sich aus der bisherigen Theorie nicht erkennen. Daß er aber tatsächlich vorhanden ist, ist durch zahlreiche Experimente gesichert. Man hat nun vermutet und auch teilweise theoretisch zu zeigen versucht, daß an denjenigen Stellen Energie vom ersten ins zweite Medium übertritt, an denen die Randstrahlen des einfallenden Bündels die Trennungsebene treffen. Da die Theorie ein unbegrenztes Bündel voraussetzte, konnte sie von jenen am Rande des Bündels stattfindenden Erscheinungen natürlich keine Rechenschaft geben. Wir wissen ja ohnedies, daß am Rande eines Strahlenbündels Beugungserscheinungen auftreten.

Gegen die erwähnte Erklärung, die z. B. von Voigt u. a. vertreten wurde, ist u. a. von Raman Widerspruch erhoben worden. Tatsächlich ist die Frage bisher wohl nicht einwandfrei entschieden. Ich habe nun versucht, diese Frage von neuem theoretisch zu behandeln, und zwar unter Benutzung von Formeln, die ich früher entwickelt habe, und die sich auf Strahlenbündel von vorgegebener endlicher Öffnung beziehen. Das Ergebnis jener früheren Arbeiten war folgendes: Jedes beliebige stigmatische oder astigmatische Strahlenbündel endlicher Öffnung läßt sich darstellen durch einen Integralausdruck

$$u_P = \frac{ik}{2\pi}\iint e^{i[\nu t - k\{(x_P-\xi)\alpha+(y_P-\eta)\beta+(z_P-\zeta)\gamma\}]}\,\psi(\beta,\gamma)\frac{d\beta\,d\gamma}{\alpha}$$

$$\left.\begin{aligned}\xi &= \xi(\beta,\gamma)\\ \eta &= \eta(\beta,\gamma)\\ \zeta &= \zeta(\beta,\gamma)\end{aligned}\right\}\ \text{Parameterdarstellung einer der Wellenflächen.}$$

α, β, γ = Richtungskosinus; $\alpha = \sqrt{1-\beta^2-\gamma^2}$.

in dem der Integrand für sich eine ebene Welle darstellt[1]). Die Integration ist über jene ebenen Wellen verschiedener Amplitude, Phase und Fortpflanzungsrichtung über die ganze Öffnung des vorgegebenen Strahlenbündels zu erstrecken. Der angegebene Ausdruck genügt streng der Wellengleichung und stellt die Lichterscheinungen unter Berücksichtigung der durch die endliche Öffnung bedingten Beugungserscheinungen exakt dar.

In einer späteren Arbeit[2]) zeigte ich, daß man — ausgehend von dieser Formel — Spiegelung und Brechung eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an der ebenen Trennungsfläche zweier Medien streng unter Berücksichtigung jener endlichen Öffnung behandeln kann. Die seinerzeit erhaltenen Formeln werden nun auf das Problem der Totalreflexion angewandt. Hierbei haben wir zur mathematischen Vereinfachung als einfallende Welle eine Kreiszylinderwelle endlicher Öffnung angenommen, die so ausgeblendet war, daß für alle geometrisch-optischen Lichtstrahlen der Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion war. Wir wollen hier auf nähere Einzelheiten nicht eingehen, sondern gleich das Ergebnis der Untersuchung mitteilen.

In Fig. 1 sei E die Trennungsebene zwischen den beiden Medien, L der Schnitt der leuchtenden

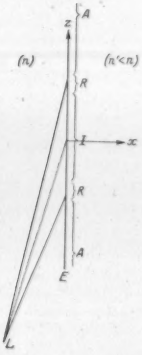


Fig. 1.

Linie mit der Zeichenebene. Es läßt sich dann die Trennungsebene in fünf Gebiete einteilen, in denen die Energieströmung ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigt. In der Umgebung der Treffpunkte der Randstrahlen können wir je ein Gebiet R abgrenzen, ferner zwischen diesen Gebieten ein Innengebiet I und endlich zwei Außengebiete A. Das Verhalten des Poyntingschen Vektors längst der Trennungsebene ist symmetrisch in bezug auf den Treffpunkt des Hauptstrahles. Im Gegensatz zu dem bisherigen Ergebnis zeigt sich, daß auch der zeitliche Mittelwert der Normalkomponente des Poyntingschen Vektors an den einzelnen Punkten der Trennungsebene einen von Null verschiedenen Wert besitzt, und zwar derart, daß er an einzelnen Stellen positiv, an anderen negativ ist.

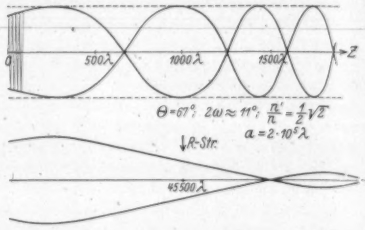


Fig. 2.

Die Energie tritt also — zeitlich gemittelt — an gewissen Stellen der Trennungsebene vom ersten ins zweite Medium über, um an anderen wieder ins erste Medium zurückzufluten. Und zwar zeigt sich, daß alle Energie, die vom ersten ins zweite Medium übertritt, restlos wieder an anderen Stellen ins erste Medium zurückfließt. Es ist also dadurch die Energieströmung im zweiten Medium, die nunmehr natürlich nicht mehr zur Trennungsebene parallel ist, erklärt. Im einzelnen läßt sich über das Verhalten der Normalkomponenten noch folgendes aussagen:

Im Gebiet I schwankt die Energie in kleinen von Öffnung und Richtung des einfallenden Strahlenbündels sowie von der Entfernung der Lichtquelle abhängenden Abständen zwischen beiden Medien hin und her. Ist z. B. der Einfallswinkel des Hauptstrahles 67°, die Öffnung etwa 11°, das Verhältnis des Brechungsindizes 0,707 $\left(=\frac{1}{2}\sqrt{2}\right)$ und der Abstand des leuchtenden Punktes $2 \cdot 10^6\,\lambda$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes, bezogen auf das zweite Medium, bedeutet, so zeigt sich, daß jenes Hin- und Herschwanken der Energie in Abständen von 20 Wellenlängen vor sich geht. Die Maximalbeträge der Schwankungen aber unterliegen selbst noch einem An- und Abschwellen, wie dies die Figur 2a andeutet, in der die ausgezogenen Linien jene Maximalbeträge als Funktion der Entfernung z vom Hauptstrahltreffpunkt angeben. Die zwischen jenen Maximalbeträgen schwankende bald positive, bald negative Ener-

1) Ann. d. Phys. (4) **77**, 685, 1925.
2) Zeitschr. f. Phys. **39**, 933, 1926.

giesströmung ist in der Nähe von $z = 0$ angedeutet. Das Ganze erweckt den Eindruck einer Schwebungserscheinung. Je mehr man sich dem Gebiete R nähert, um so kleiner wird die Länge einer Schwebung. Während sie in dem genannten Beispiel in der Mitte etwa 1200 Wellenlängen beträgt, ist sie in der Nähe der Randgebiete nur noch von der Größenordnung der Schwankungslänge, umfaßt also etwa 20 Wellenlängen. Zu erwähnen ist noch, daß im Gebiet I die Schwebungsmaxima alle vom gleichen Betrage sind.

Das Verhalten des zeitlichen Mittelwertes der Normalkomponenten der Energiestrōmung in den Gebieten R gibt Fig. 2b. Sie zeigt nur die Maximalbeträge der Schwebungen, die in I konstant waren, hier aber selbst wieder Schwankungen unterliegen. Im Treffpunkt der Randstrahlen ist die Austauschenergie auf etwa die Hälfte ihres in I geltenden Betrages herabgegangen. Nach den Gebieten A hin und besonders in diesen, d. h. also im geometrisch-optischen Schattengebiet, fällt sie allmählich auf Null ab. Ein ganz ähnliches Verhalten ergibt sich auch für den zeitlichen Mittelwert der Parallelkomponente der Energiestrōmung, doch wollen wir hierauf im Augenblick nicht näher eingehen. Wir erwähnen nur, daß der Betrag jener Parallelkomponente nicht um den Wert Null schwankt, sondern um einen von Null verschiedenen positiven Wert, der übrigens von wesentlich anderer Größenordnung ist als die Größenordnung der Normalkomponente.

Da das Verhältnis der Energiekomponenten die Richtung der Energiestrōmung, die Wurzel aus der Quadratsumme dagegen ihre Größe

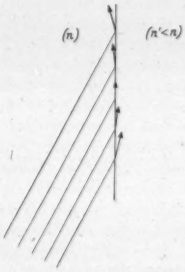


Fig. 3.

angibt, so ergibt sich, daß der Gesamtbetrag der vom ersten ins zweite Medium und zurückflutenden Energie die Größenordnung der Einfallsenergie hat, daß aber die Richtung der Energiestrōmung mit der Trennungsebene nur einen sehr, sehr kleinen Winkel bildet.

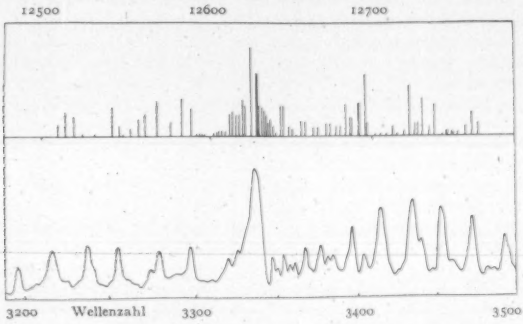
Geht man von der einfallenden Zylinderwelle zur ebenen Welle über, so zeigt sich auch hier, daß die Randgebiete nicht allein für den Energieübertritt verantwortlich zu machen sind, sondern daß an allen Stellen der Trennungsebene mit Ausnahme der unmittelbaren Nachbarschaft der Mitte ein Energieübertritt vom ersten ins zweite Medium bzw. vom zweiten ins erste statthat. Fig. 3 versucht dies anzudeuten. Die Pfeile an den einzelnen Stellen sollen die Energiestrōmung nach Größe und Richtung angeben. Man sieht, daß der Betrag des Stōmungsvektors nach beiden Rändern hin zunimmt, und daß auf der einen Seite die Energie vom ersten ins zweite Medium, auf der anderen vom zweiten ins erste Medium übertritt. Auch hier handelt es sich natürlich stets um den zeitlichen Mittelwert der Energiestrōmung. Allerdings ist die Figur nur schematisch. Größenänderung und Richtungsänderung der Energiestrōmung sind der Deutlichkeit wegen ganz wesentlich übertrieben gezeichnet. Tatsächlich ist die Richtung der Energiestrōmung nur sehr wenig gegen die Trennungsebene geneigt.

Wegen aller weiteren Einzelheiten sei auf die demnächst in den Annalen der Physik erscheinende ausführliche Arbeit[1]) verwiesen. Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. von Laue für wertvolle Anregungen herzlichst danken.

1) Ann. d. Phys. (5), **3**, 433, 1929.

R. Mecke (Bonn), Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks.

Es soll hier kurz über die ersten Resultate einer längeren Untersuchungsreihe berichtet werden, die unternommen worden ist, Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moleküle im photographisch zugänglichen Gebiet unterhalb 10 000 A. E. mit größter Dispersion aufzunehmen und zu analysieren. Rotationsschwingungsspektren sind bekanntlich Spektren, bei denen das Molekül nur Schwingungen und Rotationen um seinen Schwerpunkt ausführt, bei denen aber die Elektronenanordnung unverändert bleibt. Neben den reinen Rotationsspektren bilden daher diese Spektren die einfachsten Bandenspektren, die wir kennen, und ihr Aufbau, vor allem der der bisher wenig untersuchten mehratomigen Moleküle, bietet daher besonders theoretisches und chemisches Interesse. Leider liegen aber diese Rotationsschwingungsspektren fast ausschließlich in dem schwer zugänglichen ultraroten Spektralgebiet, d. h. in einem Gebiet, das bisher nur mit Hilfe thermischer Meßinstrumente



zugänglich war, die gegenüber der photographischen Platte doch als recht unvollkommen anzusprechen sind und die besonders nicht die für Bandenspektren durchaus notwendige Dispersion großer Gitter zuließen. Glücklicherweise reichen aber, wie ich jetzt habe nachweisen können, die Ausläufer dieser Spektren mit immerhin ausreichender Stärke in das Gebiet unterhalb von 1 μ herein und dieses Gebiet ist jetzt durch das Auffinden neuer Sensibilisatoren (Neocyanin, Rubrocyanin usw.) der photographischen Platte mit erträglicher Expositionszeit zugänglich geworden. Der Verwendung größter Gitter für die Untersuchung der Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moleküle steht also nichts mehr im Wege. Ich habe zunächst, größtenteils zusammen mit Herrn Badger, eine Reihe einfacher Gase, wie Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf in dem Spektralbereich $\lambda\lambda$ 10 000—6000 auf ihre Absorption hin untersucht. Auf die experimentelle Anordnung sei hier nicht eingegangen, da sie wenig neues bietet (6,4 m Konkavgitter, Dispersion 2,6 A. E./mm., Absorptionsrohr von 1,5 m Länge, Wolframpunktlampe als Lichtquelle, Platten mit Neocyanin sensibilisiert). Zu den verwendeten Gasen selbst ist folgendes zu bemerken: Kohlensäure soll nach neueren Untersuchungen eine gestreckte, stabförmige Gestalt besitzen, es müßte also wie ein zweiatomiges Molekül zwei gleiche Trägheitsmomente besitzen, das dritte sollte sehr klein sein. Ammoniak hingegen stellt ein achsensymmetrisches Pyramidenmodell dar mit ebenfalls zwei gleichen Trägheitsmomenten, der Betrag, um den das dritte Trägheitsmoment J_3 kleiner als die Summe der beiden anderen $(J_1 + J_2)$ ist, ist dabei ein Maß für die Höhe dieser Pyramide. Schließlich ist das Wassermolekül ein sehr einfaches unsymmetrisches Molekül in Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten, für die aber die Nebenbedingung $J_3 = J_1 + J_2$ gilt. Feinstrukturanalysen der Banden, d. h. Trägheitsmomentbestimmungen, würden also die Gestalt dieser einfachen Moleküle festlegen.

Tabelle I.

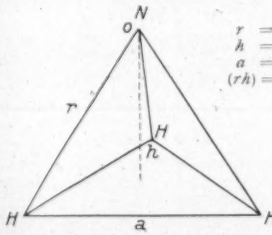
Kohlensäure $O=C=O$	Ammoniak	Wasser
—	λ 8800 $3\nu_1 + \nu_2$	λ 9400 $3\nu_1$
—	λ 7920 $4\nu_1$	λ 9050 $3\nu_2$
—	λ 6470 $5\nu_1$	λ 8230 $3\nu_1 + \nu_2$
—	—	λ 7220 $4\nu_1$
—	—	λ 6960 $4\nu_2$
—	—	λ 6530 $4\nu_1 + \nu_2$
Stab Symmetrisch $J_1 = J_2 + J_3$ $J_3 = 0$	Pyramide Symmetrisch $J_1 = J_2 + J_3$ $J_3 < J_1 + J_2$	Dreieck Unsymmetrisch $J_1 + J_2 + J_3$ $J_3 = J_1 + J_2$

Bei der Kohlensäure wurde nun unterhalb von 1 μ leider keine Absorption festgestellt, so daß hier die Frage nach der Gestalt des Kohlensäuremoleküls nicht gelöst werden konnte. Aber gerade das Fehlen einer nennenswerten Absorption in dieser Gegend spricht m. E. sehr für die gestreckte Gestalt des Moleküls, auf jeden Fall aber dürfte die Bande bei 2,72 μ nicht als stark aktive Eigenschwingung in Betracht kommen, da sonst ihre zweite Oberschwingung ($n = 3$) bei λ 9100 sicherlich noch nachweisbar gewesen wäre (s. den entsprechenden Fall bei H_2O und NH_3). Die aktiven Eigenschwingungen der Kohlensäure sind also zu langwellig um im nahen Ultrarot noch nennenswerte Absorption zu liefern (4,25 μ und 14,7 μ). Bessere Erfolge wurden bei den beiden anderen Gasen erzielt: Ammoniak zeigte drei Absorptionsbanden, von denen die bei λ 7920 bei weiten die intensivste war. Beim Wasserdampf wurden im ganzen 6 Banden photographiert, von denen besonders die vier ersten gut ausgebildet waren. Wie wir aber von den tellurischen

Linien des Sonnenspektrums her wissen (s. u.), ist damit die Absorption des Wasserdampfes unterhalb von λ 10000 noch keineswegs erschöpft, sondern reicht noch weiter bis etwa λ 5800 hinab. Trotzdem möchte ich auch die Wasserdampfbanden genau wie die Ammoniakbanden größtenteils als neu bezeichnen, da im Sonnenspektrum ihre Lage und Abgrenzung infolge der vielen anderen dort noch vorhandenen Linien bisher nicht erkannt worden ist. Eine eingehende Strukturanalyse dieser Banden ist im Gange.

Über die Bandenanalyse des Ammoniakabsorptionsspektrums wird gleichzeitig an anderer Stelle ausführlich berichtet[1]). Hier seien deshalb nur die Hauptresultate kurz zusammengefaßt (Tab. II), besonders sei auf die Fig. I hingewiesen, die die von uns ausgemessene Bande

Tabelle II.



$r = 0{,}977 \cdot 10^{-8}$ cm
$h = 0{,}517 \cdot 10^{-8}$ cm
$a = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm
$(rh) = 58^0$

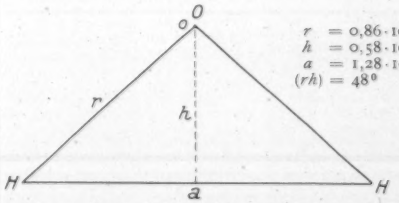
NH_3	$\nu_1 = 3396 - 60n$	$\nu_2 = 1630$	$\nu_3 = 966$
PH_3	$\nu_1 = 2371 - 47n$	$\nu_2 = 1125$	$\nu_3 = 993$
AsH_3	$\nu_1 = 2162 - 40n$	$\nu_2 = 906$	$\nu_3 = 1005$

bei λ 7920 im Vergleich zu einer Bande (3 μ) gleicher Struktur nach einer Ausmessung von Barker[2]) mit Hilfe von Echelettgittern bringt. Die Bande bei λ 7920 ist nämlich die vierte ($n=4$) einer Folge, die bei 3μ ihre Grundfrequenz hat, die — wie sich später herausstellen wird — der N—H-Bindung zukommt. Es ist lehrreich, das bislang noch unzureichende Auflösungsvermögen ultraroter Gittermessungen mit Thermosäulen zu sehen, selbst bei Messungen, die in dieser Gegend als sehr beachtenswert anzuerkennen sind.

Tab. II bringt die Resultate der Ammoniakuntersuchung. Es gelang alle bisher gefundenen Absorptionsbanden im Ultraroten als Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen dreier Eigenschwingungen einzuordnen, von denen die zwei langwelligen bereits von Robertson und Fox[1]) u. a. angegeben worden waren, die dritte, welche als die N—H-Schwingung erkannt wurde, jedoch neu ist. Mit Hilfe dieser Resultate gelang es denn auch, die ebenfalls von Robertson und Fox[1]) untersuchten Absorptionen der analogen Moleküle PH_3 und AsH_3 entsprechend zu deuten. Auch die Gestalt des Ammoniakmoleküls liegt jetzt fest, sein Kernabstand N—H ist $0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm, die Höhe der Pyramide 0,52 und der H—H-Abstand 1,43, der Winkel zwischen Höhe und der N—H-Verbindungslinie beträgt 58°. Bemerkt sei noch, daß das Molekül — wahrscheinlich infolge der Kernschwingungen etwas unsymmetrisch geworden ist.

Auf jeden Fall treten im Spektrum stets zwei benachbarte Serien auf, die als die symmetrischen und antisymmetrischen Energieniveaus anzusehen sind. Ganz analog hatte auch Barker[2]) die Doppelbande bei 10 μ gedeutet, obwohl dort die Serien einen viel größeren Abstand aufweisen als bei uns.

Tabelle III.



$r = 0{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm
$h = 0{,}58 \cdot 10^{-8}$ cm
$a = 1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm
$(rh) = 48^0$

$\nu_1 = 3830 - 95n$ $\quad \nu_2 = 3950 - 100n$ $\quad \nu_3 = 1600$

Die Ergebnisse beim Wasserdampf (Tab. III) möchte ich vorläufig noch als provisorisch betrachten, da die Analyse noch nicht ganz zum Abschluß gekommen ist. Die Gestalt des Moleküls dürfte aber doch ziemlich festliegen, interessant ist hier auch das Auffinden einer weiteren, bisher noch unbekannten Grundschwingung des Moleküls repräsentiert durch die Banden bei λ 9050 ($n=3$) und λ 6960 ($n=4$). Näheres s. Tab. III.

Einige weitere interessante Einzelheiten haben diese Untersuchungen aber schon jetzt gebracht. Zunächst sei in Tab. 4 auf den Vergleich derjenigen Grundschwingungen hingewiesen, die offensichtlich der X-H-Bindung zukommen. Verglichen werden dort die stabilen Moleküle CH_4, NH_3, OH_2, FH_1 mit den zweiatomigen, meistens nur spektroskopisch bekannten Ver-

1) R. M. Badger und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. Chem. Abt. B. Bd. **5**, 333, 1929.
2) E. P. Barker u. G. A. Stinchcomb, Phys. Rev. **33**, 305, 1929.

1) R. Robertson und J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) **120**, 128—210, 1928.
2) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929.

Tabelle IV.

XH_n	ν	r	XH	ν	r
CH_4	3019	$1{,}08 \cdot 10^{-8}$	CH	2800	$1{,}13 \cdot 10^{-8}$
NH_3	3336	0,98	NH	3085	1,07
OH_2	3750	0,86	OH	3570	0,96
FH_1	3962	0,92	FH	3962	0,92

bindungen CH, NH, OH und FH. Sowohl Kernschwingung als auch Kernabstand zeigen an (von HF selbstverständlich abgesehen), daß die mehratomigen Verbindungen eine festere Bindung besitzen als die unstabilen, zweiatomigen.

Für die Analyse des Bandenspektrums verspricht folgender Punkt von Wichtigkeit zu werden: Sowohl beim Ammoniak als auch beim Wasserdampf hatten die Kombinationsbanden (NH_3: λ 8800, H_2O: λ 8230, 6530) eine vollkommen andere Struktur als die einfachen Oberschwingungen. Beim Ammoniak bestanden letztere aus deutlich sichtbaren P-, Q- und R-Zweigen (s. Fig.), bei der Kombinationsbande wurden nur einige sich ineinanderverschiebende Serien festgestellt, deren Deutung bisher noch nicht gelungen ist. Beim Wasserdampf fehlten bei den Oberschwingungen die Q-Zweige, bei den Kombinationsbanden traten dieselben jedoch recht intensiv und dominierend auf. Wenn dieser Regel, wie es scheint, eine allgemeine Gültigkeit zukommt, so ist es ein leichtes, Kombinationsbanden bereits durch ihr Aussehen als solche zu erkennen. Kombinationsschwingungen scheinen ferner keineswegs immer die algebraische Summe der Einzelschwingungen zu sein, sondern es treten in der Formel noch Koppelungsglieder auf. Aber diese Frage bedarf noch der Klärung.

Schließlich sei noch auf einen weiteren Punkt hingewiesen, der gelegentlich dieser Untersuchungen mit berücksichtigt wurde. Bekanntlich treten im Sonnenspektrum eine große Anzahl sog. atmosphärischer Linien auf — es handelt sich im Bereich $\lambda\lambda$ 10 000—5000 um gut 2000 Linien —, deren Ursprung und Zugehörigkeit zu bestimmten Bestandteilen der Erdatmosphäre, vorwiegend zum Sauerstoff und Wasserdampf, zwar vermutet werden kann, deren experimenteller Nachweis aber bei der weitaus größten Anzahl noch keineswegs gelungen ist. Über die Sauerstoffabsorption, die ebenfalls bei diesen Untersuchungen von uns festgestellt worden ist, soll an anderer Stelle[1]) berichtet werden. Hier sei nur mitgeteilt, daß ich alle von mir photographierten Wasserdampflinien auch im Sonnenspektrum als atmosphärische Linien wiederfinden konnte, und zwar sind es alle diejenigen Linien, die im Rowlandschen Atlas insbesondere in der „Revision of the Rowland's Preliminary Table", die Intensität größer als 1 haben. Es dürfte aber nicht schwer sein, die schwächeren Linien auf Grund des Serienverlaufes zu identifizieren, sobald dieser in allen Einzelheiten vorliegt. Ammoniak oder Kohlensäure konnten hingegen im Sonnenspektrum als Atmosphärilien nicht festgestellt werden.

1) Zeitschrift für Physik.

M. Czerny (Berlin), Messungen der Dispersion und Absorption von $NaCl$ in seinem Reststrahlengebiet.

Es wurden Messungen des Reflexionsvermögens an polierten Steinsalzoberflächen und Durchlässigkeitsmessungen an dünnen planparallelen Steinsalzplatten durchgeführt, um den Verlauf der beiden optischen Konstanten n und k möglichst durch das ganze Reststrahlengebiet hindurch verfolgen zu können. Als Monochromator diente ein Gitterspektrometer mit Vorzerlegung der Strahlung durch geeignete Filterung und selektive Reflexion. Das Reflexionsvermögen ist im wesentlichen durch das ganze in Frage kommende Gebiet ausgemessen. Die Durchlässigkeitsmessungen gehen von der kurzwelligen Seite bis etwa 44 μ, von der langwelligen bis etwa 65 μ. Es wurden dazu Steinsalzdünnschliffe bis zu etwa 12 μ Dicke herab verwandt. Es gelingt, den Verlauf der beiden optischen Konstanten durch eine normale Dispersionsformel in wesentlichen Zügen richtig darzustellen, wobei durch die Formel auch alle früheren Dispersionsmessungen bis ins Ultraviolett umfaßt werden. In Einzelheiten bestehen allerdings noch Abweichungen, von denen besonders ein kleines Nebenreflexionsmaximum bei etwa 38 μ hervorzuheben ist, das nicht mit der Dispersionsformel in Einklang gebracht werden konnte und von dem noch untersucht werden muß, ob es nicht auf Störungen beruht. Die Messungen wurden teils von Herrn Hirsekorn, teils von Frau Dr. Kellner[1]), teils vom Verfasser ausgeführt. Eine ausführliche Publikation soll demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

1) L. Kellner, Zeitschr. f. Phys. **56**, 220, 1929.

M. A. Valouch (Prag), Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen.

Der Brechungsindex der verschiedenen Stoffe für die Röntgenstrahlen ist bekanntlich ein wenig kleiner als $1 : n = 1 - \delta$; daraus folgt die Möglichkeit unter anderen optischen Erscheinungen auch die Totalreflexion der Röntgenstrahlen nachzuweisen, was schon vor einigen Jahren geschehen ist. Der Grenzwinkel der Totalreflexion (von der Fläche ab gemessen) ist für die gewöhnlichen Röntgenstrahlen von der Größenordnung einiger Minuten und wächst mit der Wellenlänge, so daß er für Strahlen von etwa 20 Å an die Größenordnung einiger Grade erreicht. Dieses ermöglicht eine Untersuchung des Reflexionsvermögens der langwelligen Röntgenstrahlen innerhalb des Bereiches der Totalreflexion.

Eine solche Untersuchung habe ich für verschiedene Spiegel mittels einer Ionisationsmethode durchgeführt, die eine einwandfreie Messung der einfallenden und reflektierten Strahlenintensität für verschiedene Einfallswinkel gestattet (Bull. d. Soc. Fr. d. Phys., No. 280, 1929). Es war dabei die Strahlung einer geeigneten Röntgenlampe, die mit 320 Volt und 50 MA betrieben wurde, benutzt, welche aus $CK\alpha$-Strahlen (45 Å) und den entsprechenden Bremsstrahlen zusammengesetzt war, so daß man als die effektive Wellenlänge 45 Å annehmen kann, da der langwelligere Teil des kontinuierlichen Spektrums nahezu ganz durch benutzte Zelluloidfilter absorbiert wurde. Für diese Strahlen wurde also das Reflexionsvermögen als Funktion vom Glanzwinkel gemessen, und es hat sich herausgestellt, daß das Reflexionsvermögen in dem Bereiche der Totalreflexion nicht konstant bleibt, sondern vom Werte 1 für den Glanzwinkel 0^0 stetig abnimmt. Dieses soll durch das große Absorptionsvermögen der reflektierenden Stoffe verursacht sein, wie man leicht ersieht, wenn man in die Fresnelschen Formeln für die Totalreflexion einen komplexen Brechungsindex

$n^* = 1 - \delta - \gamma i$ einsetzt, wobei $\frac{4\pi\gamma}{\lambda}$ gleich dem Absorptionskoeffizienten sein soll. Man kann auf diesem Wege folgende Formel für das Reflexionsvermögen ableiten:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\sin^2\Theta - 2\delta - 2\gamma i} - \sin\Theta}{\sqrt{\sin^2\Theta - 2\delta - 2\gamma i} + \sin\Theta} \right|^2,$$

die bereits von Prins für die gewöhnlichen Röntgenstrahlen qualitativ bestätigt wurde (Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928). Man sieht auch gleich, daß man die Parameter δ und γ und damit den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten aus der experimentell ermittelten Kurve $R = f(\Theta)$ rechnerisch bestimmen kann.

Dies habe ich zum Beispiel für einen Spiegel aus Flintglas durchgeführt, wobei für den Grenzwinkel der Totalreflexion $\Theta_m = 7^0\,45'$ und für den Absorptionskoeffizienten $1{,}4 \cdot 10^6$ herauskam. Denn den Grenzwinkel Θ_m kann man aus der vereinfachten Fresnelschen Formel berechnen, wobei sich der Wert $8^0\,05'$ ergibt, der in guter Übereinstimmung mit dem aus der experimentellen Kurve bestimmten ist. Der Wert des Absorptionskoeffizienten scheint jedoch zu groß zu sein, was man auf Grund folgender Überlegung leicht verstehen kann. Man kann eigentlich niemals eine absolut reine Spiegelfläche im Vakuum benutzen, da sie immer mit Wasserdampf, Kohlenwasserstoff und Gasen belegt ist, die eine absorbierende Schicht bilden. Der Winkel der Totalreflexion ist für diese Schicht sehr klein und wenn er überschritten wird, so durchsetzen die Strahlen die Schicht zweimal, was einen größeren Wert der Absorption vortäuscht. Zweitens ist aber auch die Fläche, die für Strahlen von 4000 Å als ideale Spiegelfläche angesehen werden kann, für Strahlen von 45 Å eine sehr unvollkommene, es tritt also eine Zerstreuung der einfallenden Intensität ein, und dadurch eine weitere scheinbare Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten. Der Absorptionskoeffizient variiert mit der Qualität der Fläche ganz beträchtlich und die Zerstreuung kann in manchen Fällen direkt in der Verbreiterung des reflektierten Strahlenbündels konstatiert werden.

BESPRECHUNGEN.

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. XVI u. 454 S. Mit 230 Fig., 150 Tabellen u. 3 Tafeln. 2 Aufl. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM 20.—, geb. RM 21.60.

Für die Herstellung dieser zweiten Auflage wurde aus Gründen der Billigkeit das photomechanische Verfahren gewählt. Der Text weicht daher von der ersten Auflage (ausführlich besprochen in dieser Zeitschrift **15**, 845, 1914) nur wenig ab. Die Literaturangaben sind ergänzt und berücksichtigen weitgehendst die Neuzeit. Außerdem sind einige Tabellen und experimentelle Neuerungen hinzugekommen.

Albrecht.

J. Eggert, **Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung.** 2. verbesserte Auflage. Gemeinsam bearbeitet mit Dr. Lothar Hock. XI u. 552 S. Mit 123 Abb. Leipzig, S. Hirzel. 1929. Geh. RM 25.—, geb. RM 27.—.

Bereits in der eingehenden Besprechung der ersten Auflage (ds. Zeitschrift **27**, 873, 1926) ist das vorliegende Buch gebührend gewürdigt worden. Die kurze Zeit, die bis zur Neuauflage verstrichen ist, hat gezeigt, daß es sich auch rasch die Sympathie der Studierenden erworben hat. Die zweite Auflage, die nicht in sehr wesentlichen Punkten geändert worden ist, dürfte das Interesse für dies Buch nur noch weiter wecken. Die Überarbeitung ist eine sehr sorgfältige, und eine ganze Reihe kleinerer Änderungen, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden möge, ergänzen das Buch in angenehmer Weise. Besonders sei nur auf die Umarbeitung des ersten Kapitels hingewiesen, welches die Grundlagen behandelt. Das Buch ist nicht unwesentlich erweitert worden, um einerseits neuere Ergebnisse mit aufnehmen zu können und andererseits einige Stellen noch besser zu formulieren. Um den Umfang dadurch nicht zu sehr zu vergrößern, sind Beispiele und Beschreibungen der Arbeitsmethoden kleiner gedruckt worden, was noch zur Übersichtlichkeit beiträgt. In bezug auf die Berücksichtigung neuer Gebiete wird man wohl immer neue Wünsche haben; es sei nur nochmals auf die Vernachlässigung der Dipoltheorie und auch auf die der Valenztheorie nach Sidgwick hingewiesen, die wohl beide dem Physiko-Chemiker soviel Anregungen geben, daß ihre Erwähnung gerechtfertigt erschiene. Die sehr übersichtliche Darstellung der ersten Auflage ist beibehalten worden, nur die (vermehrten) Literaturhinweise sind zusammen an den Schluß des Buches gestellt worden. Auch der Neuauflage dieses Lehrbuches im besten Sinne des Wortes darf wohl eine große Nachfrage vorausgesagt werden. H. Sack

Berichtigung

zu der Arbeit von H. Senftleben und O. Riechmeier, „Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen." Physik. Zeitschr. **30**, 745, 1929.

Die Figur auf Tafel XVII des Heftes 21 ist versehentlich beim Druck umgekehrt worden, während die Figurenunterschrift richtig stehen geblieben ist. Die Figur ist um 180^0 gedreht zu betrachten, sodaß der in ihr enthaltene Buchstabe t_0 rechts unten vom Beschauer liegt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Gottwald Fischer für Chemie, an der Universität Berlin Dr. Albert Simons für Strahlenkunde, an der Universität Budapest Dr. H. Schay für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Breslau Dr. Wolfgang Sternberg zum a. o. Professor der Mathematik ebenda, Dr. K. Lark-Horovitz, ord. Professor der Physik an der Purdue University zum Direktor des physikalischen Institutes ebenda, Dr. G. R. Read der Buffalo University zum Ass. Professor und Dr. I. Walerstein von Toronto University zum Instructor der Physik an der Purdue University, der Professor der physikalischen Chemie an der Freien Universität Polens in Warschau Dr. H. Lachs zum etatmäßigen Professor für anorganische und physikalische Chemie und zum Leiter des neugebauten Laboratoriums für anorganische und physikalische Chemie daselbst. (Seine Beziehung zur Abteilung für Kolloidchemie der Gesellschaft der Wissenschaften bleibt wie vorher.)

In den Ruhestand: Der ord. Honorarprofessor für Chemie an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Willy Marckwald.

Gestorben: Der frühere Professor für Experimentalphysik an der Universität Kiel Geh. Regierungsrat Dr. Conrad Dieterici.

Angebote.

Ausschreibung für eine

Professur für Physik

an der Universität von Südafrika
(Transvaal University College)
zu Pretoria (Prov. Transvaal, Südafrika)

Das Gehalt wird den bisherigen Erfahrungen und Leistungen des Bewerbers entsprechend festgesetzt nach einer Skala, deren unterste Stufe £ 650.—.— (Pfund Sterling) und deren oberste Stufe £ 900.—.— pro Jahr ist. Die jährliche Steigerung beträgt £ 25.—.—.

Dazu wird eine Ortszulage in der folgenden Höhe gewährt:

für einen Unverheirateten £ 76.—.—,
für einen Verheirateten £ 89.—.—.

Für die Reise von Europa nach Südafrika werden £ 50.—.— gezahlt.

Der Dienstantritt müßte sobald wie möglich erfolgen, spätestens am 1. Mai 1930.

Bewerbungen in doppelter Ausfertigung, begleitet von beglaubigten Abschriften von Urkunden, die über die bisherige Tätigkeit und die Leistungen des Bewerbers Auskunft geben, einem Gesundheitszeugnis und einem Lichtbild, müssen spätestens bis zum 24. Januar 1930 in den Händen des Rektors sein.

Im Auftrage des Rektors:

gez. R. L. Barry.

Adresse: The Principal of the Transvaal University College, Pretoria Province Transvaal (Südafrika).

NOTIZ: Das Büro der Südafrikanischen Regierung in Hamburg 36, Jungfernstieg 24, das diese Ausschreibung übermittelt hat, macht darauf aufmerksam, daß die Vorlesungen in englischer Sprache gehalten werden müssen, daß auch dementsprechend die Bewerbungen zweckmäßigerweise in englisch abgefaßt werden, und daß es sich empfiehlt, Übersetzungen von den der Bewerbung beizufügenden Anlagen zu machen. Das genannte Büro ist gern bereit, die Abschriften der Urkunden und die Richtigkeit der Übersetzungen kostenlos zu bescheinigen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.